Digitized by Google

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Digitized by Google

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1859.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1859.

Inhaltsanzeige des CXI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Einwirkung des Kaliumamids auf einige organische Verbindungen;

von *M. Baumert* und *H. Landolt*.

Im Octoberhefte dieser Annalen (CVIII, 88) sind von Herrn Dr. Beilstein und Dr. Geuther Untersuchungen über das Natriumamid veröffentlicht worden, welche eine genaue Einsicht in die Zersetzungsvorgänge bei Einwirkung des Kohlenoxyds, des Schwefelkohlenstoffs und der Kohlensäure auf die genannte Verbindung gestatten. Die nachfolgenden Versuche, welche, als jene Arbeit erschien, bereits begonnen waren, beziehen sich auf das analoge Kaliumamid und sind in der Erwartung, dafs es gelingen werde, andere primäre Amide auf dem Wege der Substitution aus dieser Verbindung hervorgehen zu lassen, unternommen worden. Unter diesem Gesichtspunkte erstrecken sich unsere Versuche besonders auf die Ableitung der bekannteren organischen Amide, weil deren etwaiges Auftreten leicht zu constatiren sein mufste und folglich auch eine Formulirung der möglicherweise verwickelten Zersetzungsprocesse sicherer erwartet werden konnte. Wenn auch die individuelle Natur

des Kaliumamids uns nicht gestattet hat, den so eben angedeuteten Zweck in erschöpfender Weise durchzuführen, so dürften die gewonnenen Resultate doch als ein weiterer Beitrag zur Kenntnifs der bisher nur wenig gekannten Metallamide von Interesse sein.

Um in kurzer Zeit gröfsere Mengen von Kaliumamid zu erhalten, benutzen wir folgendes Verfahren: Wir nehmen die Umwandlung des Kaliums in Digerirkolben von etwa 50 CC. Rauminhalt vor, deren Wölbung gleichmäfsig, jedoch nicht zu dünnwandig ausgeblasen ist. In den Kolben treten mittelst eines doppelt durchbohrten Korks zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren, die zur Zu- und Ableitung des Ammoniakgases dienen. Die bis in die Wölbung des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre steht mit einem Entwicklungsapparate in Verbindung, ans welchem ein gleichmäfsiger und starker Strom vollkommen getrockneten Ammoniakgases austritt. Die Ableitungsröhre führt, entsprechend verlängert, das überschüssig durchtretende Gas ins Freie. Sobald der Kolben mit trockenem Gase angefüllt ist, wird unter momentaner Lüftung des Korks das Metall hineingebracht. Um hierbei die Oxydation des Kaliums möglichst zu vermeiden, pressen wir das unter Steinöl zu einem gröfseren Klumpen zusammengeschmolzene und von anhängendem Steinöl wieder befreite Metall in eine schwach erwärmte eiserne Röhre, und drücken es mittelst eines anschliefsenden Stempels in den Kolben hinab. Für diesen Zweck sind die bekannten metallenen Korkbohrer weiteren Kalibers ganz geeignet; die Stelle des Stempels kann ein Glasstab von entsprechender Dicke vertreten. Die metallisch glänzende Oberfläche des Kaliums überzieht sich in der Atmosphäre des Ammoniaks sogleich mit einer weifsen Schichte, die eine weitere Einwirkung des Gases auf das Metall bei gewöhnlicher Temperatur verhindert. Wenn das zuströmende Ammoniakgas die beim Oeffnen des

Kolbens eingetretene Luft wieder vollständig verdrängt hat, erwärmen wir den Kolben allmälig und unter fortwährendem Umschwenken über einer kleinen Spiritusflamme. Von dieser gleichmäfsigen und nicht zu starken Erwärmung des Metalls ist das Gelingen des Verfahrens zumeist abhängig, da die vom Kalium absorbirbare Menge des Ammoniaks mit der Temperatur wechselt, so zwar, dafs, wie schon Gay-Lussac und Thenard gezeigt haben (Recherches physico-chimiques, par Gay-Lussac et Thenard. Paris 1811, pag. 346), bis zur Rothgluth erwärmtes Kaliumamid aufser Ammoniak auch die Elemente dieses Gases, d. h. Stickstoff und Wasserstoff, entbindet. Bei richtig geleiteter Erwärmung zeigen sich folgende Erscheinungen : zuerst schmilzt das Kalium und breitet sich mit silberglänzender Oberfläche auf dem Boden des Kolbens aus. Hierauf zeigen sich an einzelnen Stellen tiefblaue Streifen oder Tropfen, die allmälig zusammenfliefsen und eine tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne, Flüssigkeit darstellen, auf welcher das noch unveränderte Metall schwimmt. Indem diese leicht erstarrende Flüssigkeit immer mehr zunimmt, vermindert sich in gleicher Weise das noch vorhandene Kalium, bis auch die letzte kleine Metallkugel in jene verwandelt ist. Man entfernt hierauf sogleich die Flamme und läfst unter fortdauerndem Zutritt von Ammoniak erkalten. Das gebildete Kaliumamid zieht sich beim Erstarren so bedeutend zusammen, dafs es später sehr leicht vom Glase losgelöst werden kann. Nach dem Erkalten ist es gelblichbraun oder fleischfarben, in dünnen Schichten weifs und durchsichtig, nicht selten von krystallinischem Gefüge.

Bei einiger Uebung gelingt es leicht, zwanzig bis dreifsig Grammen Kaliumamid innerhalb einer Stunde darzustellen, besonders wenn zwei Personen sich in die Hände arbeiten. Versuche in derselben Weise mit dem schwerer schmelzenden Natrium oder mit Legirungen beider Metalle ausgeführt, haben

uns niemals ein gleich befriedigendes Resultat gegeben. Wir sind defshalb der Meinung, dafs das Kalium trotz seines hohen Preises sich ganz besonders zur Darstellung der entsprechenden Amidverbindung empfiehlt.

Zusammensetzung des Kaliumamids. — Bekanntlich beschreiben Gay-Lussac und Thenard das von ihnen entdeckte Kaliumamid (Azoture ammoniacal de Potassium) als eine dunkelolivengrüne Masse. Wir hielten schon aus diesem Grunde die Analyse des nach obigem Verfahren dargestellten Products für erforderlich.

Eine abgewogene Menge Kalium wurde nach unserer Methode in Kaliumamid übergeführt. Die Menge des angewandten Kaliums betrug 1,777 Grm. Das gebildete Kaliumamid wog 2,475 Grm. Die Theorie verlangt 2,503 Grm., eine Differenz, die in den Fehlerquellen des Versuchs ihre Erklärung findet.

Wir brachten ein kleines Stück Kaliumamid in eine mit trockenem Quecksilber gefüllte Glocke und liefsen mittelst einer Pipette eine mehr als hinreichende Menge Salzsäure von bekanntem Säuregehalt hinzutreten.

1) Um den Säuregehalt der zum Versuche dienenden Salzsäure zu ermitteln, wurden 11,40 CC. derselben mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Erhalten wurden 3,1445 Grm. Chlorsilber oder in 100 CC. Salzsäure 6,819 Grm. Chlor.

2) Um die Menge der nach beendetem Versuche unzersetzt gebliebenen Säure zu bestimmen, wurden 17,45 CC. der Flüssigkeit mit einem abgemessenen Volum Ammoniak übersättigt und das überschüssig hinzugesetzte Ammoniak durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte zurücktitrirt. Durch dieses Verfahren bestimmte sich die Menge des als freie Salzsäure vorhandenen Chlors zu 0,228 Grm., oder in 100 CC. Flüssigkeit zu 1,306 Grm.

3) Zur Bestimmung des Chlorkaliums und Chlorammo-

niums wurden 13,85 CC. der erhaltenen Zersetzungsflüssigkeit abgemessen und ihr Gehalt an beiden Salzen durch Eindampfen und Glühen des Rückstands ermittelt. Die Menge des Chlorkaliums und Chlorammoniums betrug 1,3655 Grm.; die Menge des Chlorkaliums allein berechnet sich auf 1 Atom Chlorammonium = 1,018 Atome Chlorkalium.

Aus Versuch 1 ergiebt sich der gesammte Chlorgehalt zu 6,819 Grm.

Aus Versuch 2 ergiebt sich der Gehalt an unverbundenem Chlor zu 1,306 Grm.

Aus Versuch 3 ergiebt sich der Gehalt an gebundenem Chlor zu 5,451 Grm.

Hiernach besitzt die untersuchte Verbindung die empirische Formel KNH_2.

Einwirkung von Chlorbenzoyl. — Bei der directen Berührung beider Körper erfolgt nicht selten Entzündung, in jedem Falle aber eine Temperaturerhöhung, welche die Bildung secundärer Producte veranlafst. Weder eine starke Abkühlung noch die Beimengung von Quarzpulver zu dem gepulverten Kaliumamid genügten, um diese Bildung secundärer Producte, unter denen wir Salzsäuregas, Cyanphenyl und Benzoësäure unterschieden, zu verhindern. Die Zersetzung ist indessen eine einfache, wenn beide Körper in einem verdünnenden und gleichzeitig indifferenten Medium auf einander wirken. Wir benutzten hierzu den wasserfreien Aether. Trägt man mit Aether befeuchtetes Kaliumamid allmälig in eine Auflösung von Chlorbenzoyl in Aether ein, so nimmt die Zersetzung unter geringer Erwärmung einen regelmäfsigen Verlauf. Es bildet sich, während kleine Mengen von Ammoniak entweichen, ein Brei von farblosen Krystallen, in welchen nach und nach die ganze Menge des eingetragenen Kaliumamids umgewandelt wird. Wir haben zu den Versuchen gleiche Aequivalente beider Körper abgewogen, ein Verhält-

nifs, in dem, wie wir uns überzeugt haben, der Zersetzungsprocefs verläuft. Da jedoch eine genaue Wägung des gepulverten Kaliumamids nicht möglich ist, die Trennung der erhaltenen Producte dagegen wesentlich erleichtert wird, wenn man jeden Ueberschufs von Chlorbenzoyl vermeidet, so haben wir es vorgezogen, nach beendeter Reaction noch eine kleine Menge fein gepulverten Kaliumamids hinzuzufügen.

Nachdem man den Aether durch Destillation beseitigt hat, wird die zurückgebliebene Krystallmasse schnell mit kaltem Wasser gewaschen, um das gebildete Chlorkalium und Spuren von benzoësaurem Kali und benzoësaurem Ammoniak zu entfernen, hierauf wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, bis Alles in Lösung übergeführt ist. Aus den erkalteten Lösungen scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die, wie unsere Analysen ergeben, ein Gemenge sind von Benzamid und Dibenzamid. Die Trennung dieser beiden Amidverbindungen gelingt am besten durch Wasser. Das Dibenzamid ist in kaltem Wasser fast unlöslich (in 10,000 Theilen Wasser von 15° C. lösen sich 12 Theile); auch in heifsem Wasser ist es weit schwieriger löslich, als das Benzamid. Immerhin ist ihre Trennung auch durch Wasser nur bei gröfseren Quantitäten genügend ausführbar.

Das Dibenzamid krystallisirt im rhombischen System. Die Krystalle sind säulenförmig. Ein Octaëder (a : b : c) bildet die Endigung. Die Combinationskanten desselben mit dem Prisma sind schief, so dafs die der stumpfen Prismenkante anliegenden ebenen Winkel spitze sind. Die Formel des Prisma's ist also $x a : b : \infty c$ (wo $x > 1$ ist). Die scharfe Kante des Prisma's ist durch eine schmale Fläche abgestumpft. Die Krystalle zeigen einen vollkommen blätterigen Bruch. Das Dibenzamid schmilzt bei 138° C. In seinem chemischen Verhalten zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzamid.

Wie dieses verhält es sich gegen salpetersaures Silberoxyd, gegen Säuren und Alkalien.

Die Analysen des Benzamids ergaben folgende Resultate :

0,5355 Grm. Substanz gaben 0,2765 Grm. Wasser und 1,365 Grm. Kohlensäure.

0,436 Grm. Substanz gaben 0,2355 Grm. Wasser und 1,109 Grm. Kohlensäure.

	I.	II.	Theorie
C_{14}	69,51	69,35	69,42
H_7	5,74	6,00	5,78
N	—	—	—
O_2	—	—	—
			100.

Die Analysen des Dibenzamids ergaben :

0,362 Grm. Substanz lieferten 0,1595 Grm. Wasser und 0,9885 Grm. Kohlensäure.

0,411 Grm. Substanz lieferten 0,184 Grm. Wasser und 1,125 Grm. Kohlensäure.

0,348 Grm. Substanz gaben 0,327 Grm. Platinsalmiak.

Hieraus berechnet sich seine Zusammensetzung :

	I.	II.	Theorie
C_{28}	74,47	74,65	74,66
H_{11}	4,89	4,97	4,88
N	5,89	—	6,22
O_4	—	—	—
			100.

Die Einwirkung des Chlorbenzoyls erfolgt daher, wenn man von den in geringen Mengen auftretenden Nebenproducten, wie benzoësaures Kali und Ammoniak, absieht, nach folgender Gleichung :

$$3\,(C_{14}H_5O_2Cl) + 3\,(KNH_2) = C_{28}H_{11}NO_4 + C_{14}H_7NO_2 + 3\,(KCl) + NH_3.$$

Chlorphenyl zersetzt sich unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Kaliumamid. Erhitzt man ein Gemenge beider Sub-

stanzen in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit im Wasserbade, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Masse, in welcher sich keine Spur von Anilin durch die gebräuchlichen Reagentien nachweisen liefs. Die Zersetzung war auch nach langer Einwirkung nicht vollständig.

Chloracetyl wirkt, wenn es vollkommen frei von Salzsäure ist, weder für sich noch mit Aether gemischt ein.

Eben so wenig ist es uns gelungen, mit den Haloïdverbindungen der Alkoholradicale die entsprechenden Amide zu erhalten. Schmilzt man Jodäthyl mit Kaliumamid in eine Röhre und erhitzt längere Zeit im Wasserbade, so entweichen beim nachherigen Oeffnen der Röhre grofse Mengen von Ammoniak, während sich im Rückstande nur sehr kleine Mengen von Jodkalium finden. Sehr häufig explodirten die Röhren. Auch wenn wir Jodäthyl längere Zeit mit Kaliumamid erwärmten und das verdampfende Jodäthyl zurückfliefsen liefsen, blieb die überwiegend gröfste Menge des Kaliumamids unzersetzt, während unausgesetzt reines Ammoniak entwich. Vielleicht liefse sich die Bildung von Aethylamin eher bei Anwendung von Bromäthyl erwarten. Unsere derartigen Versuche scheiterten stets an der Explosion der Röhren. Chloräthyl in ätherischer Lösung zeigt gar keine Einwirkung.

Einwirkung von absolutem Alkohol. — Trägt man gepulvertes Kaliumamid in absoluten Alkohol ein, so erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, während das Kaliumamid verschwindet. Das entweichende Gas ist reines Ammoniak. Wir liefsen dasselbe durch vorgelegte Salzsäure absorbiren und bestimmten es als Platinsalmiak.

0,739 Grm. Platinsalmiak gaben 0,324 Grm. Platin; die Theorie erfordert 0,327 Grm. Platin. Nach beendeter Zersetzung wurde die Flüssigkeit im Vacuum zur Trockne gebracht. Es blieb eine nur schwach gelb gefärbte Krystall-

masse zurück mit allen Eigenschaften des Aethyloxyd-Kali. Durch Wasser zerlegte es sich in Kalihydrat und Alkohol, durch Jodäthyl in Jodkalium und Aether, durch Chloracetyl in Essigäther und Chlorkalium.

Phenyloxydhydrat zersetzt sich in analoger Weise. Krystallisirtes Phenyloxydhydrat in wasserfreiem Aether gelöst und mit gepulvertem Kaliumamid zusammengebracht, scheidet nach kurzer Einwirkung farblose Krystalle von phenylsaurem Kali aus, während Ammoniak entweicht. Die ausgeschiedenen Krystalle rasch durch Pressen getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und unter der Luftpumpe bis zur Trockne gebracht, stellen zarte weifse Nadeln dar, die sich leicht in Wasser, Aether und Alkohol lösen, und für sich oder mit Wasser erhitzt reichliche Mengen von Phenyloxydhydrat ausgeben.

Die Zersetzung des Alkohols wird ausgedrückt durch :

$$C_4H_6O_2 + KNH_2 = C_4H_5KO_2 + NH_3,$$

die des Phenyloxydhydrats durch die Gleichung :

$$C_{12}H_6O_2 + KNH_2 = C_{12}H_5KO_2 + NH_3.$$

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. — Wir liefsen 2 Aeq. Essigsäureanhydrid, mit Aether gemischt, auf 1 Aeq. Kaliumamid wirken. Anfangs ist die Einwirkung gering; sie nimmt aber, sobald die Flüssigkeit schwach erwärmt ist, an Intensität zu. In dem Mafse als das Kaliumamid sich vermindert, bildet sich eine Masse farbloser Krystalle, unter denen nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein Haufwerk langer Nadeln unterschieden wird. Diese in Nadeln krystallisirende Substanz ist, wie die Analyse zeigt, Acetamid. Sie läfst sich aus der ätherischen Lösung leicht rein gewinnen und kann durch Ausziehen mit kochendem Aether vollständig aus dem Rückstande entfernt werden.

0,551 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. Wasser und 0,815 Grm. Kohlensäure. Diefs entspricht :

		Theorie
C_4	40,34	40,67
H_5	8,55	8,47
N	—	—
O_2	—	—
		100.

Der mit Aether ausgezogene Rückstand in Alkohol gelöst und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt, zeigte alle Eigenschaften des neutralen essigsauren Kali's.

0,432 Grm. essigsaures Kali gaben 0,331 Grm. Chlorkalium, entsprechend 40,18 pC. Kalium; die Theorie verlangt 39,91 pC. Kalium.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung : $2\,(C_4H_3O_3) + KNH_2 = C_4H_5NO_2 + C_4H_3KO_4$.

Milchsäureanhydrid in Aether gelöst wirkt langsam und unvollständig auf Kaliumamid ein. Unter den gebildeten Producten ist milchsaures Kali zu unterscheiden; dagegen gelang es uns nicht, einen krystallinischen Körper auszuscheiden, der eine genauere Untersuchung gestattet hätte. Da bei der Zersetzung Ammoniak frei wird, so ist die Bildung der Lactaminsäure fraglich.

Bernsteinsäureanhydrid in Aether gelöst wirkt nicht auf Kaliumamid ein.

Einwirkung der zusammengesetzten Aether. — Die Zersetzung derselben wird, soweit unsere Versuche reichen, von der Bildung einer gelben harzartigen Substanz begleitet. Ihre Natur ist uns trotz aller Mühe, die wir auf ihre Erkennung verwandt haben, dunkel geblieben. Unverkennbar steht sie in naher Beziehung zu dem sogenannten Aldehydharz. Das Auftreten dieses Körpers macht es uns daher unmöglich, den Zersetzungsvorgang durch eine Gleichung auszudrücken. Ein weiteres allgemeines Zersetzungsproduct ist Ammoniak,

dem kein Aethylamin, wie erwartet werden konnte, beigemischt ist.

Benzoëäther liefert aufser obigen Producten noch benzoësaures Kali. Ein Theil des erhaltenen Salzes in benzoësaures Silberoxyd übergeführt, ergab : 0,363 Grm. Substanz hinterliefsen 0,171 Grm. Silber, entsprechend 47,11 pC. Silber; die Theorie verlangt 47,16 pC. Silber.

Essigäther verhält sich ähnlich, während andere Aetherarten, wie z. B. schwefelsaures Aethyloxyd und oxalsaures Methyloxyd, das Kaliumamid nicht zersetzen. Bei dem Zusammentreffen von oxalsaurem Aethyloxyd mit Kaliumamid findet eine, wenn auch langsame, doch vollständige Zersetzung statt. Bei weitem der gröfste Theil der erhaltenen festen Producte besteht aus einem Gemenge von oxalsaurem und oxaminsaurem Kali. Zur Trennung dieser Körper benutzten wir die Verschiedenheit in der Löslichkeit der beiden entsprechenden Barytsalze.

0,4155 Grm. oxaminsaurer Baryt, bei 130° getrocknet, gaben 0,311 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,779 Grm. Substanz gaben 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

		Theorie
C_4	16,14	15,33
H_2	1,72	1,27
N	—	—
O_5	—	—
BaO	49,15	48,88
		100.

Es läfst sich aus diesen Zersetzungsproducten mit Wahrscheinlichkeit folgern, dafs das Aethyl die Bildung jenes harzartigen Körpers vermittelt.

Bonn, den 26. März 1859.

Untersuchungen über das Fibroïn, Spongin und Chitin, nebst Bemerkungen über den thierischen Schleim;

von G. Städeler.

Das Fibroïn, das man bisher als Bestandtheil der Seide, der Herbstfäden und des Badeschwamms annahm, kommt in der ersteren nach Mulder's*) Untersuchung zu etwa 53 pC. vor neben einem leimgebenden und einem albuminartigen Stoff, die durch anhaltendes Kochen mit Wasser und Behandeln mit Essigsäure ausgezogen werden können. Daneben enthält die Rohseide noch ungefähr $1^1/_2$ pC. Fett und die gelbe etwa 0,05 pC. Farbstoff, beide ausziehbar durch Weingeist und Aether. Das mit Wasser, Essigsäure, Weingeist und Aether behandelte Fibroïn enthält nach Mulder immer noch unorganische Stoffe beigemengt; es soll von verdünnten kalten Alkalilösungen nicht aufgenommen werden, wohl aber von kochender Kalilauge, und ebenfalls löst es sich leicht und schon in der Kälte in den concentrirten Mineralsäuren. Eben so leicht wird es nach Schweizer's Beobachtung von Kupferoxyd-Ammoniak aufgenommen, während es von reinem Ammoniak nicht merklich angegriffen wird.

Bei Berücksichtigung dieser Eigenschaften konnte ein rascherer Weg zur Reindarstellung des Fibroïns eingeschlagen werden. Ich übergofs gelbe Rohseide mit kalter 5procentiger Natronlauge, prefste die farblos gewordene Seide

---

*) Pogg. Ann. XXXVII, 594; XL, 253; über die Herbstfäden siehe ebendas. XXXIX, 498.

nach etwa 18 Stunden ab, wusch sie vollständig aus, und unterwarf sie einer nachfolgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure (1 Theil rauchende Säure und 20 Theile Wasser). Das so erhaltene Fibroïn hinterliefs beim Verbrennen nur eine Spur Asche; es zeigte unter dem Mikroscop noch die Form der entschälten Seide, hatte aber die Zähigkeit gänzlich verloren, und liefs sich ohne Schwierigkeit zu einem höchst zarten voluminösen Pulver zerreiben. Die Ausbeute an Fibroïn fiel bei drei Versuchen nicht gleich aus; aus gelber Rohseide wurden zwischen 42 bis 50 pC. eines völlig farblosen Fibroïns erhalten. Ich schreibe diese verschiedene Ausbeute aber nicht einem verschiedenen Gehalt der Seide an Fibroïn zu, sondern der Grund liegt ohne Zweifel darin, dafs sich das Fibroïn auch in verdünnten kalten Alkalien in nicht ganz unwesentlicher Menge auflöst. Ueberhaupt glaube ich, dafs der Fibroïngehalt der Seide noch keineswegs als feststehend anzusehen ist; möglicher Weise ist viel mehr darin enthalten, als Mulder angiebt, denn ich habe mich davon überzeugt, dafs reines pulverförmiges Fibroïn bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure keineswegs unangegriffen bleibt; man erhält eine farblose Lösung, die beim Verdunsten einen ansehnlichen bräunlichen, amorphen Rückstand hinterläfst.

Es war vorläufig nicht meine Absicht, das Fibroïn einer neuen Analyse zu unterwerfen, denn wenn sich die procentische Zusammensetzung desselben auch wirklich um ein Geringes abweichend herausstellen sollte, so würde damit doch noch nicht die Möglichkeit gegeben sein, eine chemische Formel für das Fibroïn zu berechnen. Die Formeln für derartige Körper werden sich nur ermitteln lassen, indem man die Spaltungsproducte derselben genau studirt, und aus der Zusammensetzung und der Quantität dieser einfacheren Producte auf die Constitution der ursprünglichen Stoffe zurückschliefst.

Von den Proteïnstoffen und den sich anschliefsenden Materien sind uns am besten die Zersetzungsproducte durch Schwefelsäure bekannt. Das elastische Gewebe liefert als einziges krystallinisches Product Leucin, die leimgebenden Gewebe Leucin und Glycin, die Proteïnstoffe Leucin neben einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge Tyrosin, und aus dem Horngewebe habe ich bei Versuchen, die in grofsem Mafsstab angestellt wurden, neben Leucin ziemlich constant 4 pC. Tyrosin erhalten. Das Horngewebe, obgleich es dieselben Producte giebt, wie die Proteïnstoffe, entfernt sich durch dieses quantitative Verhältnifs wesentlich von den letzteren Körpern. Der thierische Schleim*) schliefst sich

*) Die Herbeischaffung von reinem thierischem Schleim sah man bisher als eine schwierige Aufgabe an; man erhält ihn indefs leicht in zureichender Menge, wenn man Speicheldrüsen mit Glaspulver zerreibt, einige Male mit kaltem Wasser auszieht, um Eiweifs und ähnliche Stoffe zu entfernen, und dann die Extraction mit kaltem Wasser fortsetzt. Die erhaltenen Flüssigkeiten sind fadenziehend, lassen sich aber bei hinreichender Verdünnung filtriren. Setzt man einige Tropfen Essigsäure unter Umrühren hinzu, so wird die Schleimlösung um so zäher, je mehr Alkali durch Essigsäure entzogen wird, und ist dieses vollständig entzogen, so scheidet sich der Schleimstoff in dicken Flocken ab, die sich sehr leicht von der dünnflüssig und klar gewordenen Flüssigkeit trennen, und durch Behandeln mit Weingeist und Aether von beigemengtem Fett befreien lassen. Dieser Schleimstoff ist dem Blutfibrin sehr ähnlich, er ist elastisch und tritt gewöhnlich in Fadenform auf, so dafs ein näherer Zusammenhang desselben mit dem Blutfibrin sehr wahrscheinlich wird. — Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Schleim der Speicheldrüsen und der Schleimhäute habe ich nicht wahrgenommen. Auch das Hühnereiweifs verdankt seine Zähflüssigkeit jedenfalls einer bedeutenden Beimengung von Schleim; setzt man unter starkem Umrühren etwas Essigsäure hinzu, so erfolgt die fadenförmige Schleimausscheidung, und das Eiweifs wird dünnflüssig und filtrirbar, auch wenn vorher kein Wasser zugesetzt worden ist. Der Umstand, dafs der thierische Schleim, von verschiedenen Orten herstammend, sehr merkliche Unterschiede in der Consistenz zeigt,

dagegen dem Horngewebe nahe an; ich erhielt daraus ungefähr eben so viel oder mehr Tyrosin, als aus dem Horngewebe.

Kocht man das Fibroïn mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser), so löst es sich leicht auf, und wird nach acht- bis zehnstündigem Kochen die Flüssigkeit mit Kalkmilch übersättigt, so entwickelt sich nur eine sehr geringe Spur von Ammoniak. Die vom abgeschiedenen Gyps abfiltrirte und mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung setzt beim Verdampfen eine ansehnliche Menge von Tyrosin ab, das von beigemengtem Gyps durch Behandeln mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak leicht zu trennen ist. Beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhält man eine reichliche Menge Leucin.

Die Ausbeute an Tyrosin betrug 5 pC.; das Fibroïn ist mithin der Körper, der bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die reichlichste Menge von Tyrosin liefert, und es schliefst sich in dieser Beziehung dem Horngewebe und dem Schleim am nächsten an.

Mulder hebt als eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns hervor, dafs die Auflösungen desselben in concentrirten Säuren oder Alkalien beim Neutralisiren diesen Körper wieder in Fadenform abscheiden, und diese Erscheinung nimmt man, wie ich in der Anmerkung erwähnte, ebenfalls bei der Ausscheidung des Schleimstoffs aus seiner Lösung wahr. Ohne Zweifel findet ein naher Zusammenhang zwischen Fibroïn, Horngewebe und Schleimstoff statt, und ich bin geneigt, den von Mulder als Eiweifs bezeichneten Körper in der Seide für nichts anderes als Schleimstoff, wahrscheinlich in Verbindung mit wenig Alkali, zu halten. Dieser Beimengung

---

sich bald filtriren läfst, bald nicht, dürfte hauptsächlich von der Menge des Alkali's herrühren, welche damit verbunden ist.

würde dann die Seide ihre Elasticität und Zähigkeit verdanken, Eigenschaften, die das Fibroïn selbst nicht besitzt, und die nicht wohl von beigemengtem Eiweifs herrühren können.

Der Badeschwamm, durch Behandeln mit Aether, Weingeist und Salzsäure gereinigt, stimmt nach Analysen von Posselt*) in der procentischen Zusammensetzung ziemlich nahe mit dem Fibroïn der Seide überein, und Crookewit**), der neue Untersuchungen über den Badeschwamm vornahm, erklärte ihn für eine Verbindung von 20 Aeq. Fibroïn, 2 Aeq. Jod, 3 Aeq. Schwefel und 10 Aeq. Phosphor. Es mag vorläufig dahin gestellt bleiben, ob der Badeschwamm wirklich Jod und Phosphor in organischer Verbindung enthält, Crookewit's Analysen liefern dafür jedenfalls keinen hinreichenden Beweis. Zur Jodbestimmung zerstörte er die Schwämme durch Schmelzen mit Kalihydrat, wozu eine ansehnliche Menge des Reagens erforderlich ist, und wies dann in der Salzmasse das Jod mit Stärkekleister oder Palladiumlösung nach. Möglicherweise rührte in diesem Falle das aufgefundene Jod aus dem Kalihydrat her, das mitunter ansehnliche Mengen davon enthält. Ich habe im Handel Kalihydrat gefunden, das mit Schwefelsäure übersättigt und dann der Destillation unterworfen, beim Festwerden der Masse nicht nur violette Joddämpfe entwickelte, sondern sogar den Hals der Retorte und die Vorlage mit Jodkrystallen auskleidete. Dieser Umstand darf bei Jodbestimmungen, wenn sie mit Kalihydrat ausgeführt werden sollen, nicht aufser Acht gelassen werden.

Das Schwammgewebe besteht aus einem Maschennetz, dessen runde und ganz solid erscheinende Fäden durchschnittlich $^{1}/_{40}{}^{mm}$ Dicke besitzen. An den jüngeren Theilen

---

*) Diese Annalen XLV, 192.

**) Ebendas. XLVIII, 43.

des Schwamms finden sich diese Fäden von einer zartflockigen, gleichsam verfilzten Materie dicht überzogen, während in dem älteren inneren Gewebe solche Flocken hauptsächlich nur noch eingestreut vorkommen. Der feste Zusammenhang der Schwammmasse rührt wesentlich von diesem filzigen Ueberzug her. Wird der Schwamm mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, um Kalksalze zu entfernen, so bleibt der Ueberzug der Fäden unverändert; von kalter 5procentiger Natronlauge wird er dagegen ziemlich rasch gelöst. Es scheint somit der Schwamm aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen.

Läfst man den mit Salzsäure extrahirten Schwamm 20 bis 30 Stunden lang in Natronlauge liegen, so bemerkt man einen sehr schwachen, aber doch deutlichen Ammoniakgeruch, während Form und Farbe des Schwamms nicht wesentlich verändert werden. Unter dem Mikroscop beobachtet man jetzt das reine Maschennetz. Die Fäden erscheinen rund und meist glatt, bei sehr langer Berührung mit dem Alkali auch wohl rissig wie Baumrinde. Die abgerissenen Enden der Fäden zeigen häufig Faserung. Mitunter, aber nur selten, zeigen sich auch Andeutungen von einer ziemlich langgestreckten spiralförmigen Verdickungsschicht. Setzt man jetzt dem Object einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so treten plötzlich in allen Fäden deutliche, aber dicht gewundene, häufig ringförmige Verdickungschichten auf, und oft sind diese entgegengesetzt gewunden, wodurch dann der Faden eine höckerige Oberfläche erhält. Eben so verhalten sich die mit Natron behandelten Fäden beim Befeuchten mit Kupferoxyd-Ammoniak, oder wenn sie, vollkommen ausgewaschen, längere Zeit mit Wasser gekocht werden. Es wird dadurch nur eine Spur von organischer Materie ausgezogen, und der nicht von Wasser gelöste Rückstand bildet nach dem

Trocknen eine braune Masse, die ihre Elasticität vollständig verloren hat und sich leicht zerbrechen und pulvern läfst.

Ganz abweichend ist das Verhalten der Schwammsubstanz gegen Kupferoxyd-Ammoniak, wenn sie zuvor nur mit Salzsäure, nicht mit Natron ausgezogen worden ist. Nach 20 bis 30 Stunden findet man dann das Gewebe sehr zusammengeschrumpft, die Form des Schwamms ist nicht mehr zu erkennen, und der Zusammenhang sehr gering, so dafs man die feuchte Masse mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerreiben kann. Unter dem Mikroscop sieht man nicht mehr die schönen Fasern, wie nach der Behandlung mit Natronlauge, auch nicht die ringförmige oder spiralige Quertheilung, wie sie oben beschrieben wurde, sondern die Fäden sind von aufsen stark angegriffen, und wenn das Reagens nicht allzulange eingewirkt hat, so beobachtet man in allen eine centrale Kernschicht, die man vielleicht als Merkmal bezeichnen dürfte. Zwischen diesen Fäden beobachtet man aufserdem zahlreiche, oft dicht zusammenliegende belemnitenförmige Kieselnadeln, die übrigens auch nach der Behandlung des Schwamms mit Natron, wiewohl in kleinerer Menge, wahrgenommen werden. Die Kieselnadeln sind stets von einem Kanal durchzogen und häufig an einem Ende eiförmig verdickt. — Schlofsberger*) hat kürzlich mitgetheilt, dafs der Badeschwamm selbst bei sechswöchentlicher Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak sich durchaus nicht verändere; den Grund dieser so sehr abweichenden Beobachtung vermag ich nicht einzusehen, da Schlofsberger besonders hervorhebt, dafs das Reagens frisch bereitet und reich an Kupferoxyd gewesen sei. Unter dem Namen Badeschwamm oder Waschschwamm kommen im Handel allerdings verschiedene

---

*) Diese Annalen CVIII, 62.

Spongiaarten vor; die von mir untersuchten verhielten sich indefs gegen die genannten Reagentien vollkommen gleich.

Ob die Substanz des Badeschwamms sich dem Fibroïn wirklich so nahe anschliefst, wie Crookewit annimmt, mufste sich leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure ermitteln lassen. Es wurde daher der in kleine Stücke zerschnittene Schwamm mit verdünnter Salzsäure und 5procentiger kalter Natronlauge ausgezogen, vollkommen ausgewaschen, getrocknet und in einer siedenden Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser gelöst. Nach zehnstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, wobei sich nur äufserst wenig Ammoniak entwickelte, dann die Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und, da kein Tyrosin anschofs, zum Syrup verdampft. Dieser Syrup war reich an Leucin. Um dieses auszuziehen, wurde Weingeist zugesetzt, aufgekocht und erkalten lassen. Aber nur ein Theil des Leucins war in Lösung gegangen, das übrige hatte sich unter dem Weingeist auf der wässerigen syrupförmigen Flüssigkeit abgelagert. Es wurde daher der Weingeist abgehoben und der Rückstand auf ein Filtrum gebracht, das mit einem kleinen Loch versehen war, um den Syrup abfliefsen zu lassen. Das zurückbleibende, mit Gyps gemengte Leucin wurde darauf mit dem in der weingeistigen Lösung befindlichen gereinigt, wobei sich die gänzliche Abwesenheit von Tyrosin ergab.

Der erhaltene Syrup wurde zum weiteren Verdunsten hingestellt. Nach wenigen Tagen schossen Krystalle daraus an, die sich bald ansehnlich vermehrten. Als die Krystallisation beendigt war, wurde der mit Krystallen gemengte Syrup auf angefeuchtetes Papier gebracht, und das Papier zum Aufsaugen der Mutterlauge mehrfach erneuert. Die Krystalle blieben fast weifs zurück. Zur Reinigung wurden sie in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das

Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und durch Abdampfen concentrirt. Die anschiefsenden Krystalle zeigten nun die Form und alle Eigenschaften des Glycins und gaben beim Kochen mit Kupferoxyd eine schwerlösliche, in blauen Nadeln krystallisirende Verbindung, die zur weiteren Bestätigung analysirt wurde.

0,376 Grm. der lufttrockenen Verbindung veränderte ihr Gewicht bei 48stündigem Stehen über Schwefelsäure nicht, und hinterliefs beim Verbrennen 0,129 Grm. Kupferoxyd. Diefs stimmt mit der Formel :

$$CuO \cdot C_4H_4NO_3 + aq.$$

überein. Sie verlangt 34,61 pC. Kupferoxyd, während 34,31 pC. gefunden wurden.

Die fadenförmige Gewebesubstanz des Badeschwamms, die zu der vorstehenden Untersuchung benutzt wurde und für welche ich den Namen *Spongin* für passend halte, ist dieser Zersetzung zufolge durchaus verschieden vom Fibroïn der Seide. Das Spongin liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure keine Spur von Tyrosin, sondern Leucin und Glycin, und es schliefst sich somit den leimgebenden Materien in derselben Weise an, wie das Fibroïn dem Schleim und dem Horngewebe.

Dafs das Spongin beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefert, ist schon angeführt worden. Es ist in verdünnter kalter Natronlauge nicht wesentlich oder doch nur sehr langsam löslich, leicht aber, wenn es damit gekocht wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon beim gelinden Erhitzen rasch auf, wobei schwach bräunliche Färbung eintritt. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht lösen es ebenfalls beim Kochen, und in beiden Fällen erhält man farblose Lösungen.

Ob die Masse, welche das Fadengewebe des Schwamms filzähnlich überzieht, mit dem Spongin identisch ist, und seine

Löslichkeit in Natron nur seiner feinen Vertheilung verdankt, läfst sich vorläufig nicht entscheiden.

Das *Chitin*, dieser merkwürdige, der Familie der Gliederthiere eigenthümliche Stoff, wurde bekanntlich schon vor geraumer Zeit von Odier entdeckt, der ihn aus den Flügeldecken und Panzern der Käfer und Crustaceen durch Behandeln mit Kalilauge, verdünnten Säuren, Wasser, Weingeist und Aether darstellte. Das Chitin hat im Aeufseren manche Aehnlichkeit mit der Cellulose, zeigt das gleiche Verhalten gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel und giebt beim Erhitzen saure Zersetzungsproducte, wefshalb es auch von Odier für einen stickstofffreien Körper gehalten wurde. Später wies Lassaigne, der das Chitin auch aus der Seidenraupe darstellte, den Stickstoffgehalt desselben nach, aber erst C. Schmidt*) verdanken wir eine ausführliche Untersuchung dieses interessanten Körpers; er gewann es aus einer grofsen Zahl von Gliederthieren, und zeigte, dafs es in allen Fällen die gleiche elementare Zusammensetzung besitzt. Als einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung stellte er die Formel $C_{17}H_{14}NO_{11}$ auf, und indem er diese Formel mit dem einfachsten Ausdruck für die Muskelsubstanz verglich, gelangte er zu dem Schlufs, dafs das Chitin eine Verbindung eines Kohlehydrats (Cellulose) mit einem Proteïnstoff sein dürfte, wofür auch die meisten Eigenschaften des Chitins zu sprechen schienen.

Bei dem jetzigen Stande unserer Wissenschaft war diese Frage unschwer zu beantworten. War das Chitin überhaupt durch kochende verdünnte Schwefelsäure angreifbar, so mufste es, falls ein Proteïnstoff darin vorhanden war, sich durch dieses Reagens unter Bildung von Tyrosin, Leucin oder Glycin zerlegen lassen.

---

*) Diese Annalen LIV, 298.

Zu meinen Versuchen wählte ich Chitin, das aus Krebspanzern dargestellt worden war. Es wurde in siedende Schwefelsäure von der oben angegebenen Verdünnung eingetragen und 12 Stunden lang gekocht. Die zarten Membranen zeigten sich schon nach wenigen Stunden merklich angegriffen, während die festeren Panzer sich nur auflockerten, ohne sich zu lösen. Sie waren aber sehr weich geworden, und als die Flüssigkeit abgeprefst und der Rückstand gewaschen wurde, verwandelte er sich in eine voluminöse breiförmige, fast kleisterähnliche Masse.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Kalk übersättigt, wobei sich ein deutlicher Ammoniakgeruch zu erkennen gab, dann filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und zum Syrup verdampft. Da sich kein Tyrosin abgeschieden hatte, so wurde der Syrup mit Weingeist behandelt und der Auszug verdampft. Der Rückstand zeigte keine Spur von Leucin, er bestand aus *amorphem Zucker* und gab in kleinster Menge beim Erhitzen mit alkalischer Kupferlösung eine reichliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul. — Der nicht vom Weingeist gelöste Theil des Syrups bestand aus Gyps, schwefelsaurer Magnesia in ansehnlicher Menge (deren Magnesiagehalt zum Theil wenigstens aus den Panzern herrühren mufste), und einer geringen Menge amorpher Materie, in der kein anderes krystallinisches Product aufgefunden werden konnte.

Nach diesem Resultat ist es klar, dafs das Chitin die Atomgruppe der Kohlehydrate enthält, und das Nichtauftreten von Leucin, Tyrosin oder Glycin zeigt hinlänglich, dafs darin eine Paarung des Kohlehydrats mit einem Proteïnstoff oder einem verwandten Körper nicht angenommen werden kann.

Der kleisterähnliche Rückstand, der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chitin erhalten war, konnte möglicher Weise Cellulose sein; da sich aber beim Erhitzen mit Natronkalk noch ein deutlicher Ammoniakgeruch entwickelte, so

wurde die Zersetzung als unvollendet angesehen und das Kochen mit Schwefelsäure noch längere Zeit fortgesetzt. Die Lösung enthielt wieder Zucker, der Rückstand Stickstoff, und zwar immer noch in ansehnlicher Menge. Aufserdem hatte ich beobachtet, dafs das Chitin durch Jodwasser tief braunroth gefärbt wird, und die kleisterähnliche Masse zeigte dasselbe Verhalten gegen Jod. Sie durfte daher als unzersetztes Chitin angesehen werden, was ich weiter durch die Elementaranalyse nachzuweisen suchte.

Die Waschung der kleisterähnlichen Masse durch Decantiren ging Anfangs leicht von Statten, sobald aber die Flüssigkeit die saure Reaction verloren hatte, blieb sie milchig, und erst nach Tage langem Stehen hatte sich so viel abgesetzt, dafs das Aufsammeln möglich wurde. Die so gewonnene Substanz wurde zur Analyse benutzt. — Wurde die trübe Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt, so klärte sie sich unter Abscheidung des Ungelösten nach sehr kurzer Zeit; wurde sie, ohne angesäuert zu sein, auf flache Gefäfse ausgegossen, so klärte sie sich nicht, und beim freiwilligen Verdunsten blieb eine zarte durchsichtige oder durchscheinende Membran zurück, die wie Papier mit der Scheere schneidbar war und sich gegen Jodwasser wie das ursprüngliche Chitin verhielt. Diese Neigung der Substanz, zusammenhängende Häute zu bilden, ist sehr bemerkenswerth; es ist mir gelungen, Membranen darzustellen, die in ihrer Zartheit mit den äufserst feinen Chitinmembranen, welche bei den Krebsen die Kiemen von dem Thorax trennen, wetteifern können.

Die zur Analyse bestimmte Substanz trocknete zu so harten Krusten ein, dafs sie bei 1''' Dicke nur mit grofser Anstrengung zu zerbrechen waren, und eben so schwer hielt es, sie in Pulverform zu verwandeln. Das durch ein

Florsieb geschlagene Pulver wurde bei 110° vollständig ausgetrocknet; es war frei von unorganischen Substanzen.

0,582 Grm. gaben beim Verbrennen 0,9885 Grm. Kohlensäure und 0,335 Grm. Wasser.

0,553 Grm. gaben 0,541 Grm. Platinsalmiak.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel :

$$C_{18}H_{15}NO_{12}.$$

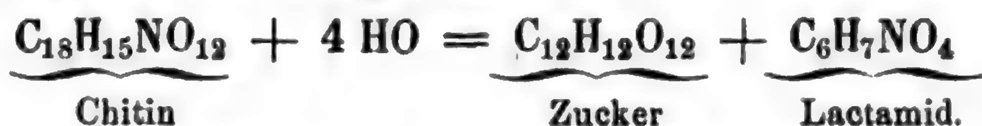
			Berechnet		Gefunden
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	46,35	46,32
15	„	Wasserstoff	15	6,44	6,40
1	„	Stickstoff	14	6,01	6,14
12	„	Sauerstoff	96	41,20	41,14
			233	100,00	100,00.

Diese Analyse stimmt sehr nahe mit Schmidt's Analysen überein; die merklichste Abweichung zeigt sich im Stickstoffgehalt, der von mir um $^4/_{10}$ pC. niedriger gefunden wurde, als das Mittel von Schmidt's sämmtlichen Analysen ergiebt. Bei drei Analysen beträgt die Abweichung indeſs nur $^2/_{10}$ pC. Bedenkt man, daſs es Schmidt bei der von ihm in Anwendung gebrachten Reinigungsmethode nur einmal gelang, das zur Analyse bestimmte Chitin ganz frei von unorganischen Bestandtheilen darzustellen (der Aschengehalt stieg bis 2 pC.), und daſs ältere Analysen von weniger reinem Chitin noch einen bedeutend gröſseren Ueberschuſs an Stickstoff gaben, so ist es klar, daſs das mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln behandelte Chitin noch einen stickstoffreicheren Körper einschlieſst, der erst durch Einwirkung von siedender Schwefelsäure ausgezogen werden kann, worauf dann die Panzer zu einer kleisterähnlichen Masse zerfallen.

Das reine Chitin hat also eine sehr einfache Formel. Freilich wäre es wünschenswerth gewesen, das Aequivalent desselben durch die Analyse von Verbindungen zu controliren; aber abgesehen von der Schwierigkeit, von derartigen

Körpern Verbindungen hervorzubringen, so fehlte es mir dazu gegenwärtig auch an Zeit und an Material, und ich kann für jetzt nur anführen, dafs das Chitin mit Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung zu bilden scheint. Es löst sich ziemlich leicht und ohne merkliche Färbung in kalter concentrirter Schwefelsäure, und läfst man die Lösung einige Stunden stehen, so bringt Wasser darin keinen Niederschlag hervor. Mit kohlensaurem Baryt gesättigt erhält man ein Filtrat, das eine ansehnliche Menge von Baryt enthält, und entfernt man diesen durch Zusatz von kohlensaurem Natron, so entsteht beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung eine reichliche Abscheidung von rothem Kupferoxydul. Möglicher Weise konnte daher die Lösung auch eine gepaarte Zuckerverbindung (Zuckerschwefelsäure) enthalten.

Für alle Fälle gehört das Chitin zu der Gruppe von Körpern, die wir mit dem Namen *Glucoside* oder *Saccharogene* bezeichnen, und wir finden bei den sämmtlichen hierher gehörigen Körpern, dafs wenn sie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten unter Bildung von Zucker zerlegt werden, die Elemente von 2, 4, 6 oder mehr Aeq. Wasser in die Zersetzungsproducte eintreten. Nehmen wir an, dafs bei der Zersetzung des Chitins 4 Aeq. Wasser aufgenommen werden, so läfst sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken :



$$\underbrace{C_{18}H_{15}NO_{12}}_{\text{Chitin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{6}H_{7}NO_{4}}_{\text{Lactamid.}}$$

Das Chitin zerfiele also in Zucker und Lactamid, an dessen Stelle allerdings auch Alanin oder Sarkosin auftreten konnten. Das Alanin krystallisirt ziemlich leicht und hätte daher kaum übersehen werden können, wogegen die Nachweisung von Sarkosin unter den vorhandenen Umständen schon seiner grofsen Löslichkeit wegen mit Schwierigkeit verbunden sein mufste. Im Uebrigen stehen Alanin und Lactamid in naher

Beziehung zu einander, beide zersetzen sich unter Bildung von Milchsäure, und war also, wie die Gleichung angiebt, Lactamid entstanden, so mufste dieses unter der Einwirkung von Schwefelsäure natürlich noch weiter in Milchsäure und in Ammoniak zerfallen. Dafs sich beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Kalk Ammoniak entwickelte, habe ich schon angeführt, und die entstandene Milchsäure mufste als Kalksalz dem amorphen Zucker beigemengt sein, was sich sehr leicht hätte nachweisen lassen, wenn nicht jene Untersuchung längst beendigt gewesen wäre, als mir die Zusammensetzung des reinen Chitins und damit seine mögliche Zersetzung bekannt geworden war.

Vorläufig mag es also dahingestellt bleiben, in welcher Form der Stickstoff bei der Zersetzung des Chitins austritt; sobald mir neues Material zu Gebote steht, werde ich die Sache weiter verfolgen. Nur das mag mir noch anzuführen erlaubt sein, dafs wenn wirklich die Constitution des Chitins, wie ich sie angegeben habe, zutreffen sollte, die Bildung der Chitinpanzer, wenigstens bei den Crustaceen, eine ziemlich einfache Erklärung zuliefse, zumal da ich bei den Gliederthieren und namentlich bei den Krebsen wirkliches Gummi *)

---

*) Das Gummi hatte man bisher noch nicht im Thierreich angetroffen. Ich fand es zunächst im Maikäfer und in der Seidenraupe; in beiden Fällen konnte es aber möglicher Weise aus der Nahrung herstammen, da die Thiere mit dem ganzen Darmkanal in Untersuchung genommen wurden. Ich suchte es daher auch in anderen Gliedertheilen, deren Gröfse eine Trennung der Organe gestattete, und fand es in der Leber und in den Kiemen des Flufskrebses in ziemlich ansehnlicher Menge. — Die Unterscheidung und Trennung von Gummi und Dextrin hat keine Schwierigkeit; die Lösung beider Körper wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, und Bleiessig bringt nur in der concentrirten Dextrinlösung bei reichlichem Zusatz eine gelatinöse Abscheidung hervor, während die verdünnte Lösung unverändert bleibt. In verdünnten Gummi-

in den Säften aufgefunden habe. Dafs in dem Magensaft der niederen Thiere eben so wohl Milchsäure vorkommt, wie in dem der höheren, kann bei der grofsen Verbreitung dieser Säure kaum bezweifelt werden, und es ist bekannt, dafs zur Zeit der Neubildung der Panzer die vorhandenen Kalkconcretionen, die sogenannten Krebssteine, in den Magen gelangen. Dabei entsteht milchsaurer Kalk. Eben so bekannt ist die Ammoniakentwicklung bei den Krebsen; es giebt wenig Thiere, die nach dem Absterben so aufserordentlich rasch in ammoniakalische Fäulnifs übergehen, wie diese, und auch bei dem lebenden Thier nimmt man die Ammoniakentwicklung wahr, wenn man eine gröfsere Zahl in einem kleinen Raum zusammen hat. Nehmen wir nun an, dafs während des Neubildungsprocesses, der ohne Zweifel mit der Ausscheidung von Proteïnstoffen, die wir in allen rohen Chitingeweben finden, beginnt, Gummi, milchsaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak zusammentreffen, so würde sich unter Ablagerung von kohlensaurem Kalk milchsaures Ammoniak bilden müssen, und durch Vereinigung desselben mit dem Gummi könnte unter Austritt von Wasser das Chitin entstehen. — Ich kann natürlich nur wünschen, dafs diese Hypothese vorläufig als nichts weiter, als ein flüchtig hingeworfener Gedanke angesehen werde.

Nachschrift. Nachdem die vorstehende Arbeit längst beendigt war, fand ich in den Compt. rend. XLVII, 1034 eine Abhandlung von Peligot über die Haut der Seidenraupe. Die Analysen, die er darüber mittheilt, weichen sehr weit von einander ab; bei der einen fand er 8,30 pC. Stickstoff, bei der anderen 6,15 pC., und ähnliche grofse Diffe-

---

lösungen entsteht dagegen durch Bleiessig sogleich ein reichlicher dickflockiger Niederschlag, aus dem man das Gummi mittelst Schwefelwasserstoff wieder abscheiden kann.

renzen zeigen sich auch im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Es versteht sich von selbst, dafs Peligot kein reines Chitin unter Händen hatte, und da er die Raupen mit dem ganzen Darmkanal, also mit Blattresten u. s. w. in Arbeit nahm, so war das auch nicht zu erwarten, denn die Cellulose verhält sich ja gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel eben so wie das Chitin. Trotzdem verdiente seine Angabe, dafs man aus dem Chitin mittelst Kupferoxydammoniak Cellulose ausziehen könne, weitere Beachtung, und ich habe daher nachträglich noch einige Versuche mit Chitin von verschiedener Abstammung angestellt. Bei vier- bis achttägiger Einwirkung von Kupferoxydammoniak konnte ich aber aus reinem Chitin, aus den auf gewöhnliche Weise gereinigten Flügeldecken der Maikäfer und aus den Panzern des Flufskrebses und der Garneele (Crango vulgaris) keine Spur von Cellulose ausziehen. Das Chitin war davon nicht im Mindesten angegriffen, und die durch Glaspulver filtrirte blaue Flüssigkeit blieb beim Uebersättigen mit Salzsäure vollkommen klar. — Die von Peligot erhaltene Cellulose stammt somit nicht aus dem Chitin her, sondern aus den Blattresten, die dem Chitin beigemengt waren.

Ueber das Xanthin;

von *Demselben.*

Das Xanthin ist bisher nur zweimal als Bestandtheil von Harnsteinen beobachtet worden; beide Steine wurden vor etwa 40 Jahren in der Harnblase von Knaben angetroffen, der eine von Babington, der andere von Langenbeck,

und seit jener Zeit hat man keinen Xanthinstein wieder gefunden, obgleich eifrig danach gesucht worden ist, und die daraus bestehenden Concretionen durch ihre Farbe, durch ihre Schichtung und besonders durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure leicht von anderen Harnsteinen zu unterscheiden sind. Vor etwa acht Jahren machte zwar Fr. Göbel *) bekannt, dafs er in einer alten Sammlung einen aus Xanthin bestehenden menschlichen Harnstein von ansehnlicher Gröfse gefunden habe; aber schon im folgenden Jahre wurde diese Angabe von A. Göbel **), dem Sohn jenes Chemikers, zurückgenommen, nach dessen Untersuchung der Stein ein Bezoar war und aus Bezoarsäure bestand.

Der von Babington erhaltene Stein war nur etwa 8 Gran schwer und wurde von Marcet ***) untersucht, dem wir die ersten Mittheilungen über das Xanthin verdanken. Der Langenbeck'sche Stein, der von Liebig und Wöhler †) untersucht wurde, war weit gröfser; er hatte die Gröfse eines Taubenei's und mag 18 bis 20 Grm. gewogen haben. Durch Auflösen in Kalilauge und Fällen der Lösung mit Kohlensäure stellten die letzteren Chemiker das reine Xanthin dar, beschrieben seine Eigenschaften, und fanden die Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$ entsprechend.

Bald nachdem die Eigenschaften des Xanthins näher bekannt geworden waren, glaubte Jackson ††) es in einem Niederschlag zu finden, der sich beim Erkalten von diabetischem Harn abgesetzt hatte; die von ihm gemachten Angaben waren aber der Art, dafs daraus durchaus nicht mit

*) Diese Annalen LXXIX, 83.

**) Ebendaselbst LXXXIII, 280.

***) Schweigger's Journal XXVI, 29.

†) Diese Annalen XXVI, 340.

††) Archiv der Pharm. XI, 182; Berzelius' Jahresber. XIX, 708.

einiger Sicherheit auf die Anwesenheit von Xanthin geschlossen werden konnte, was schon Berzelius in seinem Jahresberichte hervorhob. Eben so scheint es sich mit den Angaben von Strahl und Lieberkühn zu verhalten, nach denen das Xanthin als normaler Bestandtheil des menschlichen Urins vorkommen soll. Mir selbst ist die betreffende Abhandlung leider unbekannt geblieben; Lehmann *) führt indefs in seiner physiologischen Chemie an, dafs die von Strahl und Lieberkühn angegebenen Reactionen weit eher auf das Vorhandensein von Guanin, als von Xanthin schliefsen lassen. Auch in den Excrementen von Spinnen sollte nach J. Davy **) Xanthin vorkommen; Gorup-Besanez ***) hat indefs bereits nachgewiesen, dafs dieses nicht vorhanden ist, und es wahrscheinlich gemacht, dafs der darin vorkommende Körper Guanin sei.

Bei einer gemeinschaftlich mit Frerichs ausgeführten Untersuchung über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im lebenden Organismus, hatten wir wiederholt in den verschiedensten Organen einen Körper beobachtet, der grofse Aehnlichkeit mit dem Xanthin hatte. Er fand sich in den Niederschlägen, die man nach Fällung der Auszüge mit neutralem essigsaurem Bleioxyd durch Bleiessig erhält, und wurde aus den verschiedensten Organen und auch aus hydropischen Flüssigkeiten dargestellt. Schon vor 3 Jahren ist von diesem Körper in mehreren Abhandlungen, welche aus dem Züricher Laboratorium hervorgingen, die Rede gewesen, und ich habe auch Mittheilungen darüber gemacht, wie man denselben, wenn er (wie es häufig der Fall ist) mit Harnsäure zusammen vorkommt, davon trennen kann †).

*) 2. Auflage I, 176.

**) Edinb. New Phil. Journ. XI, 231 u. 335.

***) Diese Annalen LXIX, 117.

†) Diese Annalen XCIX, 299 u. 304; Erdmann's Journ. LXXIII, 52.

Der in Frage stehende Körper war in Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in Ammoniak und in den fixen Alkalien, woraus er durch Kohlensäure als weifses Pulver gefällt wurde, das zu harten Krusten zusammentrocknete und beim Reiben Wachsglanz annahm. Ebenfalls löste er sich in Salpetersäure und hinterliefs beim Verdampfen einen lebhaft gelben Rückstand, der von Kali mit rother Farbe aufgenommen wurde. Alle diese Reactionen stimmen mit denen des Xanthins überein, da aber bisher bei wiederholten Analysen keine hinreichend übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden, der Körper also noch nicht als rein betrachtet werden konnte, so wurde er als *xanthinähnlicher* Körper angeführt.

Ohne auf diese Mittheilungen Rücksicht zu nehmen, hat kürzlich auch Scherer*) angeführt, dafs er das Xanthin in den Organen von Menschen und Thieren aufgefunden habe; über das von ihm eingeschlagene Verfahren zur Darstellung desselben sagt er aber nichts, und das einzige Neue, was die Abhandlung enthält, besteht in der Angabe, dafs er bei der Analyse Zahlen erhalten habe, die mit denen von Wöhler und Liebig erhaltenen übereinstimmen. Alle Chemiker, die sich mit zoochemischen Untersuchungen beschäftigen, werden es gewifs Scherer Dank wissen, wenn er recht bald die von ihm befolgte Reinigungsmethode und die Resultate seiner Analysen bekannt macht, um so mehr, da durch eine höchst interessante Untersuchuug von Strecker über die Zersetzungsproducte des Guanins die Xanthinfrage in ein neues Stadium getreten ist.

Durch Oxydation des Guanins mit Salpetersäure und Behandeln des gelben Verdampfungsrückstandes mit Reduc-

---

*) Diese Annalen CVII, 314.

tionsmitteln erhielt Strecker*) einen Körper, der nicht nur ganz ähnliche Eigenschaften, sondern auch dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie das Xanthin, und er ist daher geneigt, denselben für identisch mit dem Xanthin der Harnsteine zu halten. Es sind indefs doch wesentliche Verschiedenheiten vorhanden, und ich bezeichne daher diesen Körper vorläufig mit dem Namen *Guanoxanthin*, der mir passend zu sein scheint, wenn Strecker nicht einen anderen Namen vorziehen sollte.

Als ich mich mit der Untersuchung des xanthinähnlichen Körpers aus menschlichen und thierischen Organen beschäftigte, wurde es bei der grofsen Aehnlichkeit des Xanthins mit dem Hypoxanthin (Sarkin) vor Allem nothwendig, eine Vergleichung der Eigenschaften mit dem wirklichen Xanthin vorzunehmen, und Prof. Langenbeck hatte die Güte, mir für diesen Zweck ein Fragment seines Steines durch Vermittlung meines Freundes Frerichs zuzustellen. Die nachfolgende Untersuchung wurde schon vor 3 oder 4 Jahren ausgeführt; nach dem Erscheinen der Arbeit von Strecker habe ich indefs noch weitere Versuche angestellt, um die Eigenschaften des Xanthins und des Guanoxanthins zu vergleichen.

Der zerriebene Stein wurde in 10 procentigem Ammoniak unter Erwärmen gelöst, und die gelbe Lösung eine Nacht über verschlossen hingestellt, worauf sich ein bedeutender weifser Niederschlag gebildet hatte, der auf einem Filtrum gesammelt und einige Male mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Der Niederschlag schien eine Ammoniakverbindung zu sein; er zeigte unter dem Mikroscop äufserst feine, häufig zu Sternen verwachsene verworrene Nadeln,

*) Diese Annalen CVIII, 141.

und löste sich in Wasser, besonders leicht beim Erwärmen. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich das Xanthin in dicken weifsen Flocken ab, die aber bald zu einem schweren Pulver zusammenfielen. Das so gewonnene Xanthin zeigte sich nach dem Trocknen bräunlich gefärbt, obwohl die Ammoniakverbindung fast farblos war und sich mit blafsgelber Farbe in Wasser gelöst hatte.

In das dunkelgelbe ammoniakalische Filtrat, das von der Ammoniakverbindung abfiltrirt worden war, wurde ein Strom von gewaschener Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Anderen Tags hatte sich wieder eine ansehnliche Menge des erwähnten Niederschlags, gemengt mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak, abgeschieden. Der Niederschlag wurde gesammelt, in warmem Wasser und etwas Ammoniak gelöst und das Xanthin durch Essigsäure gefällt. Es war weniger gefärbt wie die erste Portion.

Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lauge wurde noch eine dritte, nicht ganz unbedeutende Menge von unreinem, stark gefärbtem Xanthin erhalten, das sich theils in Pulverform, theils in Krusten und Blättchen abgeschieden hatte.

Zur weiteren Reinigung wurden die beiden ersten Portionen wiederholt mit Ammoniak behandelt und dabei eine Quantität sehr reinen Xanthins gewonnen. Bei der mikroscopischen Betrachtung zeigte es sich aus äufserst kleinen unregelmäfsigen Körnchen und Kügelchen bestehend. Getrocknet bildete es leicht zerbrechliche Krusten, war fast kreideweifs mit einem schwachen Stich in's Gelbliche, färbte sich aber tiefer, wenn es zerrieben wurde. Bei 100° verlor es im lufttrockenen Zustande nur unbedeutend an Gewicht; eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat :

0,462 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser, übereinstimmend mit der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$.

			Berechnet		Gefunden
10	Aeq.	Kohlenstoff	60	39,48	39,43
4	„	Wasserstoff	4	2,63	2,91
4	„	Stickstoff	56	36,84	—
4	„	Sauerstoff	32	21,05	—
			152	100,00.	

Es wird durch diese Analyse zugleich der Einwand beseitigt, den Einbrodt *) gegen die von Wöhler und Liebig aufgestellte Formel gemacht hat, als er einen Druckfehler in der betreffenden Abhandlung auffand. Es wurden, wie schon Unger vermuthete, 0,415 Grm. Xanthin zur Analyse genommen, während die Abhandlung 0,2215 Grm. angiebt. Der ganze Irrthum besteht also darin, dafs statt einer 4 zweimal eine 2 gesetzt wurde.

Wird ein Xanthinstückchen im Glasrohr gelinde erhitzt, so zerspringt es unter Abgabe von etwas Feuchtigkeit; die Masse wird grau und entwickelt zuerst einen unangenehmen, an verbrennendes Haar erinnernden Geruch, dann erhebt sich dicht über der Probe ein gelbes Sublimat und im kälteren Theile des Rohres condensiren sich einige Tröpfchen und kleine farblose undeutliche Krystalle, während sich eine reichliche Menge von Cyanammonium entwickelt. Als Rückstand erhält man eine ansehnliche Menge Kohle von der Form des Xanthinstücks. — Wird die Probe rasch erhitzt, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, nur entwickeln sich zugleich weifse Dämpfe, aber in sehr geringer Menge. — Erhitzt man dagegen das Xanthin in einem schräg gehaltenen,

*) Diese Annalen LVIII, 15.

an beiden Enden offenen Glasrohr, so entwickeln sich schon in gelinder Hitze dicke weifse Dämpfe, fast wie man es beim Leucin wahrnimmt, aber es condensiren sich dieselben nicht wie bei diesem zu den characteristischen voluminösen Flocken, sondern sie lagern sich gröfstentheils in dünner weifser Schicht im kälteren Theile des Rohres ab.

Das Xanthin gehört zu den schwerlöslichsten Körpern. 24,745 Grm. einer durch langes Kochen gesättigten und siedend filtrirten wässerigen Lösung hinterliefsen beim Verdampfen 0,021 Grm. Xanthin. 1 Theil Xanthin löst sich mithin in 1178 Theilen siedendem Wasser.

Beim Erkalten wird die Xanthinlösung milchig und läfst sich auch nach sehr langem Stehen nicht klar filtriren. Der Versuch wurde mit gleichem Resultat etwa 6 Mal wiederholt. Im Sommer trat schon nach wenigen Tagen Fäulnifs ein, es entwickelte sich der Geruch von faulem Urin und es zeigten sich zahlreiche Infusorien. Im Winter war die Lösung haltbarer, völlige Fäulnifs trat nicht ein, aber sie zeigte grofse Neigung zur Schimmelbildung. — Da es unmöglich war, eine kalt gesättigte klare Lösung zu erhalten, so wurde die nach mehrtägigem Stehen noch opalisirende Flüssigkeit mit einer Pipette vom Bodensatz abgehoben und verdampft. 40 CC. hinterliefsen 0,003 Grm. Xanthin. Da bei wiederholten Versuchen sich die Lösung erst bei nahezu 40° C. klärte, so ist die Löslichkeitsbestimmung auf diese Temperatur zu beziehen. 1 Theil Xanthin hat mithin 13,333 Theile Wasser von etwa 40° zur Lösung nöthig.

In runden Zahlen bedarf also das Xanthin 1200 Thl. siedendes Wasser und 14000 Thl. kaltes Wasser zur Lösung, was sich dem Löslichkeitsverhältnifs der Harnsäure nähert.

Die bei 40° geklärte Lösung trübt sich nach dem Erkalten nur allmälig wieder. Mit einer solchen Lösung wurden folgende Reactionen gemacht :

Neutrales essigsaures Bleioxyd läfst die Lösung unverändert. Bleiessig bringt eine Trübung hervor (die allerdings auch von einer Spur Kohlensäure herrühren könnte); allmälig bildet sich ein amorpher Absatz am Boden und an den Wänden des Gefäfses, welcher Xanthin enthält.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen äufserst geringen zartflockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bringt nur eine Trübung hervor, die sich allmälig zu einem geringen flockigen Niederschlag ansammelt.

Essigsaures Kupferoxyd trübt die Lösung nicht; beim Kochen wird die Lösung bräunlich und es setzt sich beim Stehen ein gleich gefärbter Niederschlag ab. — Dieses Verhalten ist aber keineswegs characteristisch für das Xanthin, denn eine verdünnte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zersetzt sich beim Kochen auf gleiche Weise.

Strecker*) hat früher angegeben, dafs sich das Xanthin unter Gasentwickelung auflöse, während sich das Guanoxanthin ohne Gasentwickelung löst. Es schien hierin eine wesentliche Verschiedenheit beider Körper zu liegen. Das reine Xanthin löst sich indefs, wie schon Wöhler und Liebig fanden, ohne die mindeste Gasentwickelung, wenn es mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erhitzt wird. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung in Form eines weifsen schweren sandigen Pulvers ab und bei der mikroscopischen Betrachtung zeigt sich dieses aus kleinen gewimperten Kugeln bestehend.

Wird die mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung des Xanthins mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht sogleich ein dicker gelatinöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen auflöst und beim Erkalten in dicken

*) Diese Annalen CII, 208.

Flocken wieder zum Vorschein kommt. Bald werden diese aber dichter, und unter dem Mikroscop nimmt man dann neben amorpher Materie zahlreiche Sterne wahr, die aus äufserst zarten verworrenen Nadeln zusammengesetzt sind.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Lösung ebenfalls einen sehr reichlichen, aber zartflockigen, ziemlich schweren amorphen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen viel weniger löslich ist wie die Silberverbindung. — Eben so verhält sich die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, nur ist die Verbindung noch weniger löslich wie die Oxydulverbindung.

Wird das Xanthin mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so löst es sich ohne Schwierigkeit und in ziemlich reichlicher Menge auf. Beim Erkalten trübt sich die Lösung und es setzt sich allmälig ein grofser Theil des Gelösten als salzsaure Verbindung in schweren Körnern wieder ab, die nach der mikroscopischen Prüfung aus Quadratoctaëdern mit Abstumpfung der Seitenecken zu bestehen scheinen. Oft vergröfsern sich die durch Abstumpfung entstandenen Flächen bedeutend und die Krystalle werden dann prismatisch; bei längerem Stehen werden aber die Flächen und Kanten meist rauh, und man nimmt dann nur eiförmige oder kugelförmige Gestalten wahr.

Ich habe oben angeführt, dafs ich den Niederschlag, der sich beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten ammoniakalischen Xanthinlösung bildet, für eine wirkliche Ammoniakverbindung halte. Sowohl die krystallinische Form wie die leichte Löslichkeit in Wasser scheinen dafür zu sprechen. Im trockenen Zustande läfst sich aber eine solche Verbindung nicht darstellen. Als ich eine ammoniakalische Lösung von reinem Xanthin freiwillig verdunsten liefs, blieb das Xanthin in weifsen, sich leicht abblätternden Häuten zurück, die keine Spur von Ammoniak enthielten.

Vergleicht man die mitgetheilten Eigenschaften des Xanthins mit denen des Guanoxanthins, so erkennt man eine so auffallende Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften, dafs man sie nur mit Widerstreben als verschiedene Körper anerkennen mag. Indefs die Löslichkeit beider Körper ist in so hohem Grade abweichend (das Guanoxanthin löst sich in 723 Thln. siedendem und in etwa 1950 Thln. kaltem Wasser), dafs es unmöglich ist, sie für identisch zu erklären. Xanthin und Guanoxanthin sind nahe verwandte isomere Körper, die in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie die Fumarsäure und die Parafumarsäure; und ebensowohl wie es gelungen ist, diese Säuren in einander überzuführen, darf man hoffen, dafs das Gleiche auch bei dem Xanthin und dem Guanoxanthin gelingen wird.

Ich habe von meiner Untersuchung noch eine kleine Quantität Xanthin übrig behalten, und werde diese zur Analyse der besprochenen Verbindungen benutzen. Ich schiebe diese Untersuchung aber so lange auf, bis Scherer seine Mittheilungen über das in den Organen vorkommende Xanthin gemacht haben wird, um etwa nöthig werdende Vergleichungen vornehmen zu können.

Was endlich noch den im menschlichen Urin vorkommenden xanthinähnlichen Körper anbetrifft, den Strecker jetzt für wirkliches Xanthin zu halten geneigt ist, so geht aus der von ihm gemachten relativen Stickstoffbestimmung deutlich hervor, dafs er jedenfalls nicht als Guanin angesehen werden kann; ob er aber Xanthin, Guanoxanthin oder Sarkin (Hypoxanthin) ist, läfst sich gegenwärtig noch nicht entscheiden, wenn auch die früher von diesem ausgezeichneten Forscher ausgesprochene Ansicht, dafs er Sarkin sei, die gröfsere Wahrscheinlichkeit zu haben scheint.

Ueber einige Doppelsalze des salpetersauren Silbers mit Jod-, Brom- und Chlorsilber;

von *Hugo Risse*,
Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Professor Weltzien theilte in diesen Annalen XCV, 227 die von den Herren Tobler und Stamm ausgeführten Analysen eines Doppelsalzes von Jodsilber mit salpetersaurem Silber mit, welches aus einer mit Jodsilber heifs gesättigten Lösung von salpetersaurem Silber herauskrystallisirt war. Nach diesen konnte für die Verbindung nur die Formel $AgJ + 2\,AgNO^6$ entwickelt werden. Gleichzeitig beobachtete Schnaufs*) die Bildung einer krystallisirbaren Verbindung dieser zwei Körper, für welche er die Formel $AgJ + AgNO^6$ aufstellte. Endlich giebt Kremer**) an, dafs ihm die Darstellung der Weltzien'schen Verbindung nicht gelungen sei, während er ein krystallinisches, der Schnaufs'schen Verbindung analog zusammengesetztes Salz darstellte ***).

---

*) Archiv d. Pharm. LXXXII, 260.

**) Journ. für pract. Chemie LXXI, 54.

***) Unbekannt mit diesen Untersuchungen hat A. Riche im verflossenen Jahre (J. pharm. [3] XXXIII, 343) die Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Jod-, Brom- und Chlorsilber untersucht. Durch Kochen einer mäfsig concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber mit Jodsilber und Erkaltenlassen der heifs filtrirten Flüssigkeit erhielt er eine Verbindung, bei langsamerem Krystallisiren aus verdünnterer Flüssigkeit in Form langer farbloser Nadeln, aus concentrirter Flüssigkeit hingegen in Form kleiner farbloser Schuppen, mit der von Weltzien angegebenen Zusammensetzung $AgJ + 2\,AgNO^6$. Die Verbindung gab bei der Zersetzung mit Wasser 40,06 u. 40,19 pC. Jodsilber,

Professor Weltzien veranlafste mich, die Untersuchung wieder aufzunehmen, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheile.

Salpetersaures Silber-Jodsilber. — Wird eine heifse concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber mit überschüssigem Jodsilber gekocht, so löst sich dieses in reichlicher Menge auf, und es scheidet sich, je nach der Menge des Jodsilbers, eine hell- bis braungelbe ölartige Flüssigkeit am Boden ab. Aus der obenstehenden klaren Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Jodsilber mit salpetersaurem Silber in wohl ausgebildeten Prismen, oder in concentrisch gruppirten flachen Aggregationen aus. Noch leichter und in gröfserer Menge erhält man diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von salpetersaurem Silber mit $^1/_2$ Aeq. Jodsilber. Die Masse schmilzt sehr leicht zu einer klaren, hellgelben, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Behandelt man diese mit wenig siedendem Wasser, so löst sich ein Theil auf,

---

und in Lösung blieb dabei so viel Silber als 58,85 u. 59,74 pC. salpetersaurem Silber entspricht. Nach Riche bildet sich bei längerem Kochen einer angemessen verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber mit Bromsilber eine Verbindung beider Salze, die in seideartigen Nadeln krystallisire, aber äufserst leicht zersetzbar und nicht wohl rein zu erhalten sei (ein Präparat ergab 50,06, ein anderes 47,76 pC. Bromsilber; die Verbindung sei so wenig beständig, dafs gleich nach ihrer Bildung ein Theil des Bromsilbers sich ausscheide und der noch unzersetzt auskrystallisirenden Verbindung beimenge); Schnaufs und Kremer hatten eine solche Verbindung auf nassem Wege nicht erhalten. Chlorsilber verbindet sich auch nach Riche's Versuchen, wie nach denen der genannten Chemiker, mit salpetersaurem Silber nicht, sondern aus der durch Kochen des ersteren mit einer Lösung des letzteren erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt bei dem Erkalten fast reines Chlorsilber.

D. R.

während ein anderer Theil als öliger Körper am Boden zurückbleibt. Aus dieser Auflösung erhält man bei langsamem Erkalten prachtvolle Krystallgruppen des Doppelsalzes.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltene Verbindung bildet schöne seideglänzende farblose Krystalle, die sich am Licht ziemlich rasch schwärzen. Durch viel Wasser und Alkohol werden sie zersetzt, jedoch nur schwierig vollständig, indem das sich ausscheidende Jodsilber die Krystalle umhüllt und so die Einwirkung des Wassers erschwert. In wenig siedendem Wasser sind sie auflöslich. Sie schmelzen bei 105°, erstarren aber erst bei 98° und unter Umständen noch später, wobei das Thermometer wieder auf 105° steigt.

I. 0,9172 Grm. gaben 0,3769 Grm. AgJ und 0,4609 Grm. AgCl, entsprechend 0,5460 Grm. $AgNO^6$.

II. 0,7973 Grm. gaben 0,3208 Grm. AgJ und 0,3976 Grm. AgCl, entsprechend 0,4710 Grm. $AgNO^6$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
2 $AgNO^6$	340	59,13	59,53	59,07
AgJ	235	40,87	41,09	40,24
	575	100,00	100,62	99,31.

Was die ölartige Flüssigkeit, welche sich bei der Darstellung dieses Salzes am Boden abschied, betrifft, so ist dieselbe verschieden zusammengesetzt, je nach der gröfseren oder geringeren Menge des angewandten Jodsilbers. Durch fortgesetztes Kochen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber wird so lange noch Jodsilber ausgezogen, bis die Masse nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Alsdann hat sich eine constante Verbindung gebildet, welche vollständig in wenig siedendem Wasser aufgelöst werden kann. Giefst man nach dem Erstarren dieser geschmolzenen Masse die

überstehende Flüssigkeit ab und trocknet zwischen Fliefspapier, so erhält man ein Doppelsalz, welches die Zusammensetzung und die Eigenschaften der vorhin beschriebenen Verbindung zeigt.

I. 0,1394 Grm. gaben 0,05603 Grm. AgJ.

II. 0,9011 Grm. gaben 0,3605 Grm. AgJ und 0,4523 Grm. AgCl, entsprechend 0,5358 Grm. $AgNO^6$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
2 $AgNO^6$	340	59,13	—	59,46
AgJ	235	40,87	40,19	40,01.

Die von Kremer beschriebene Verbindung habe ich durch Auflösung von Jodsilber in salpetersaurem Silber als constante Verbindung nicht erhalten können; es scheint dieselbe eine Auflösung von Jodsilber in dem geschmolzenen Doppelsalze 2 $AgNO^6$ + AgJ zu sein, wie dieses Salz auch noch gröfsere Mengen Jodsilber als 1 Aeq. aufzulösen im Stande ist.

Salpetersaures Silber - Bromsilber. — Frisch gefälltes Bromsilber löst sich, wenn auch nur schwierig, in heifser, sehr concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber auf, und es scheiden sich beim Erkalten feine Krystalle einer Verbindung dieser Körper aus. Es ist nöthig, die Krystalle vor dem vollständigen Erkalten der Lösung von der Mutterlauge zu trennen, da sie sonst mit Krystallen von salpetersaurem Silber vermengt werden. Die Mutterlauge vermag neue Mengen von Bromsilber aufzulösen.

0,6531 Grm. gaben 0,3405 Grm. AgBr und 0,2635 Grm. AgCl, entsprechend 0,3150 Grm. $AgNO^6$.

	Berechnet		Gefunden
$AgNO^6$	170	47,48	47,80
AgBr	188	52,52	51,98
	358	100,00	99,78.

Das salpetersaure Silber-Bromsilber besitzt also die Formel $AgNO^6 + AgBr$. Es bildet harte, farblose, seideglänzende prismatische Säulen, welche sich am Licht ziemlich rasch schwärzen und von Wasser und Alkohol sogleich unter Ausscheidung von Bromsilber zersetzt werden, wobei man schöne Pseudomorphosen von Bromsilber nach dieser Verbindung erhält. Die Krystalle schmelzen bei 175° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden gelblichen Masse.

Salpetersaures Silber-Chlorsilber. — Noch schwieriger als Bromsilber löst sich Chlorsilber in einer siedenden gesättigten Lösung von salpetersaurem Silber. Giefst man nach längerem Kochen die Flüssigkeit vom ungelösten Chlorsilber ab, so scheiden sich zuweilen in der noch heifsen Lösung feine prismatische Krystalle aus, welche wahrscheinlich eine an Chlorsilber reichere Verbindung der beiden Körper ist. Es gelang mir nicht, dieselben von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen, indem der geringste Stofs schon ein Erstarren der ganzen Flüssigkeit zu einem feinen Krystallbrei verursachte. Prefst man diesen Krystallbrei zwischen Fliefspapier ab, so erhält man farblose, unter dem Mikroscop vollständig homogen erscheinende Krystalle, welche bei 186° schmelzen. Sie sind gegen das Licht ziemlich indifferent und werden von viel Wasser zersetzt, während sie sich in wenig kochendem Wasser lösen. Bei der Analyse der Verbindung von verschiedenen Darstellungen gaben :

I. 1,4832 Grm. 0,0669 Grm. AgCl, entsprechend 4,51 pC., und
II. 1,2496 „ 0,0603 „ „ „ 4,83 pC.,

welche Zusammensetzung am nächsten der Formel $18\ AgNO^6 + AgCl$ entspricht. Doch ist es wohl fraglich, ob überhaupt hier ein stöchiometrisches Verhältnifs stattfindet.

Carlsruhe im April 1859.

Ueber organische Verbindungen, welche Metalle enthalten;

von Dr. *E. Frankland.*

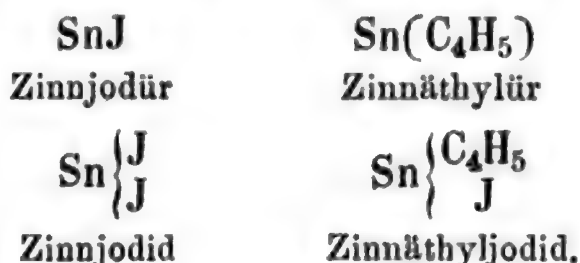
Vierte Abhandlung:

Einwirkung des Zinkäthyls und des Zinkmethyls auf Jod-Stannäthyl, des Zinkäthyls auf Jod-Quecksilbermethyl, des Zinkmethyls auf Chlor-Quecksilberäthyl, des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodmethyl, und über Zinkmethyl.

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 3. März 1859.)

In einer der vorhergehenden Abhandlungen beschrieb ich die Bildung einer neuen Reihe organischer Verbindungen, welche Zinn und ein Alkoholradical, Methyl, Aethyl oder Amyl, enthalten. Die Bildung dieser Verbindungen beruhte auf der Einwirkung von Licht oder von Hitze auf die Jodverbindungen jener Radicale, welche in Berührung mit Streifen Zinnfolie gebracht waren. Meine Aufmerksamkeit war damals hauptsächlich der Verbindung zugewendet, welche durch die Vereinigung von Zinn mit Aethyl entsteht und die als Stannäthyl bezeichnet worden ist. Die Jodverbindung des Stannäthyls (SnC_4H_5J) wurde dargestellt, indem Jodäthyl in Berührung mit Zinnfolie der Einwirkung von Licht oder von Hitze ausgesetzt wurde, und durch Behandlung einer wässerigen Lösung dieser Jodverbindung oder der entsprechenden Chlorverbindung mit Zink wurde das Stannäthyl (SnC_4H_5) selbst erhalten.

Gemäfs einer damals von mir aufgestellten Theorie über die Constitution aller organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, wurden die oben genannten Substanzen als dem Zinnjodür und dem Zinnjodid analog hingestellt :



Es ist klar, dafs die Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die oben genannten Substanzen eine weitere starke Stütze erhalten würde, wenn auch die Ersetzung des zweiten Aequivalents Jod in dem Zinnjodid durch Aethyl oder eine ähnliche Atomgruppe gelänge. In der Abhandlung, auf welche ich eben schon Bezug nahm, erwähnte ich, dafs die Untersuchung des Verhaltens des Stannäthyls beim Erhitzen Anzeigen für die Existenz einer solchen Verbindung — des *Zinnäthylids* oder *Zweifach-Aethylzinns* — ergab. Diese Verbindung steht offenbar in derselben Beziehung zum Zinnjodid, wie das Stannäthyl zum Zinnjodür.

Obgleich nur wenig Zweifel darüber bleiben konnte, dafs Zinnäthylid sich bei dem Erhitzen von Stannäthyl auf 150° C. bildet, gelang es mir doch nicht, diese Verbindung auf diese Art rein zu erhalten. Es erschien mir jedoch wahrscheinlich, dafs Zinnäthyljodid (Jod-Stannäthyl) sich leicht durch Einwirkung von Zinkäthyl zu Zinnäthylid umwandeln lassen möge, und ein vorläufiger Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Vermuthung. Die Resultate dieser Reaction, welche auch auf andere organische metallhaltige Körper ausgedehnt wurde, sind in dem Folgenden beschrieben.

I. *Einwirkung des Zinkäthyls auf Jod-Stannäthyl.*

Etwa zwei Unzen krystallisirtes Jod-Stannäthyl wurden nach und nach zu einer starken Lösung von Zinkäthyl in Aether gesetzt. Die Krystalle wurden rasch und unter mäfsiger Wärmeentwicklung aufgelöst, und die Flüssigkeit nahm zuletzt Syrupconsistenz an. Es wurde darauf geachtet, dafs Zinkäthyl überschüssig blieb, und mit dem Zusatz von Jod-Stannäthyl eingehalten, bevor die Flüssigkeit aufhörte mit Wasser aufzubrausen. Die syrupdicke Flüssigkeit wurde nun der Destillation unterworfen; sie begann bei 70° C. zu sieden, aber das Thermometer stieg rasch auf 180°, und zwischen 180 und 200° ging der gröfsere Theil des Productes über, während Jodzink mit etwas Zinkäthyl in der Retorte rückständig blieb. Als das Destillat mit Wasser gewaschen wurde, trat starkes Aufbrausen und Ausscheidung von Zinkoxyd ein, das durch Zusatz von etwas Essigsäure aufgelöst wurde. Die schwerere ätherartige Flüssigkeit wurde nun von der überstehenden wässerigen Schichte getrennt und 48 Stunden lang über Chlorcalcium gebracht. Bei der Destillation wurde nun das Thermometer bald bei 181° C. stationär, und das bei dieser Temperatur übergehende Destillat wurde gesondert aufgesammelt. Bei der Analyse ergab dasselbe folgende Resultate :

I. 0,2185 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,3295 Kohlensäure und 0,1703 Wasser.

II. 0,2338 Grm. gaben 0,3518 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.

III. 0,0992 Grm., in einem Sauerstoffstrom verdampft, so dafs der Dampf mit überschüssigem Sauerstoff gemischt durch eine glühende Röhre strich, gaben 0,0618 Zinnoxyd.

Diese Resultate entsprechen sehr genau der Formel

$Sn\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	im Mittel
C_8	48	41,09	41,09	40,92	—	41,01
H_{10}	10	8,56	8,64	8,31	—	8,48
Sn	58,82	50,35	—	—	50,28	50,28
	116,82	100,00				99,77.

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Jod-Stannäthyl erfolgt somit entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} SnC_4H_5J \\ ZnC_4H_5 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Sn(C_4H_5)_2 \\ ZnJ \end{matrix}\right. .$$

Zinnäthylid oder ***Zweifach-Aethylzinn*** ist eine klare farblose Flüssigkeit, die auch bei — 13° C. nicht erstarrt, von sehr schwachem ätherartigem Geruch, welcher dem des Stannäthyl-Oxyds ähnlich ist, und etwas metallischem, doch nicht unangenehmem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,187 bei 23° C. Die Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab folgende Resultate :

Gewicht des Zinnäthylids	0,1127 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	25 CC.
Temperatur des Oelbads	198,3° C.
Barometerstand	762,0^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule .	217,2 „
Höhe der Oelsäule	275,0 „

Aus diesen Zahlen berechnet sich das spec. Gewicht des Dampfes zu 8,021. Der Zinnäthylid-Dampf besteht somit aus 1 Vol. Zinndampf und 4 Vol. Aethyl, welche 5 Volume auf 2 condensirt sind :

1 Vol. Zinndampf	4,05367
4 „ Aethyl	4,00780
2 Vol. Zinnäthyliddampf . .	8,06147
Gefunden . .	8,021.

Das Zinnäthylid siedet bei 181° C. und destillirt unverändert, worin es vom Zinnäthylür (Stannäthyl) verschieden ist, das bei 150° sich, im Wesentlichen zu Zinn und Zinnäthylid, zersetzt — ein Verhalten, welches an das des Zinnoxyduls beim Kochen mit ätzendem Alkali erinnert. Das Zinnäthylid läfst sich entzünden und brennt mit dunkler, tief blau gesäumter Flamme unter Ausstofsung weifser, aus Zinnoxyd bestehender Dämpfe. In Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzenderem Lichte und zeigt hier eine weifse, blau gesäumte Flamme.

Es war von Wichtigkeit, zu ermitteln, wie sich das Zinnäthylid gegen negative Elemente verhält; denn hätte es sich ergeben, dafs es der directen Vereinigung mit solchen Elementen fähig wäre, so wäre damit die Analogie mit unorganischen Zinnverbindungen in erheblicher Weise widerlegt. Das Zinnäthylid ist indessen, wie das Zinkäthyl, nicht fähig, sich mit irgend einem anderen Elemente zu verbinden, wenn nicht mindestens Eins der in ihm enthaltenen Aethyläquivalente gleichzeitig ausgetrieben wird. Behandelt man es mit Jod, so löst sich letzteres unter tiefbrauner Färbung, die indessen allmälig wieder verschwindet, und wenn mit dem Zusatz von Jod fortgefahren wird bis die Entfärbung nicht mehr eintritt, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei der Destillation Jodäthyl übergehen läfst, während eine Jodverbindung rückständig bleibt, die den unerträglich stechenden Geruch eines der sich bei der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl bei 160° bildenden Producte zeigt, das von Cahours und Riche als Jod-Distannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_2J$ beschrieben wurde. Jene Jodverbindung scheint in der That entweder mit dieser Substanz identisch oder $Sn_2(C_4H_5)_3J$ zu sein *).

---

*) Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, beschrieb Buckton (Proc. of the R. Soc. IX, 315; diese Ann. CIX, 225 ff.)

Das Zinnäthylid zersetzt nicht das Wasser, und concentrirte wässerige Salzsäure wirkt auf es in der Kälte nicht ein. Werden indessen diese beiden Flüssigkeiten über Quecksilber gemischt und die Mischung auf 80 bis 90° erhitzt, so entwickeln sich langsam Gasblasen; doch dauert es 12 bis 18 Stunden, bis diese Einwirkung sich vollendet hat.

0,2268 Grm. Zinnäthylid gaben bei dieser Behandlung 75 CC. Gas, gemessen bei 8° C. und $209{,}8^{mm}$ Quecksilberdruck, entsprechend 20,11 CC. bei 0° und 760^{mm} Druck.

Dieses Gas ergab, als es nach Befreiung von Chlorwasserstoffsäure der Analyse unterworfen wurde, folgende Resultate :

	Druck	Temperatur
I.		
Angewendetes Gas	249,6	13,1° C.
Nach der Einwirkung von SO_3, HO . .	249,0	13,1
Nach der Einwirkung von SO_3	248,4	13,1
II.		
Für d. Verbrennung angewendeter Sauerstoff	322,1	10,7
Nach Zusatz des brennbaren Gases . . .	357,0	10,7
Nach der Explosion	270,0	10,7
Nach Absorption der CO_2	197,0	10,7
III.		
Für d. Verbrennung angewendeter Sauerstoff	432,3	12,0
Nach Zusatz des brennbaren Gases . . .	366,4	12,0
Nach der Explosion	375,6	12,0
Nach Absorption der CO_2	302,3	12,0.

Nach den unter I angegebenen Resultaten war das Gas frei von Aetherdampf, Chloräthyl und Aethylen.

Die unter II und III angegebenen Resultate zeigen, dafs dem Gas die Zusammensetzung und das spec. Gewicht des

---

die Bildung des Zinnäthylids und sprach er zugleich die Absicht aus, die bei der Einwirkung von Jod, Brom u. a. auf diesen Körper sich bildenden Salze zu untersuchen. Ich habe defshalb meine Forschungen in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Aethylwasserstoffs zukommt, welches bei seiner Verbrennung 3,5 Vol. Sauerstoff verzehrt und 2 Vol. Kohlensäure bildet.

		Brennbares Gas		Verzehrter Sauerstoff		Gebildete Kohlensäure
II		34,9 Vol.	:	125,1 Vol.	:	73,0 Vol.
	=	1 „	:	3,58 „	:	2,09 „
III		37,1 „	:	130,0 „	:	73,3 „
	=	1 „	:	3,50 „	:	1,98 „

Aus diesem Resultat und dem Volum Aethylwasserstoffgas, welches aus einem bekannten Gewichte Zinnäthylid bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt wird, scheint hervorzugehen, dafs die Einwirkung erfolgt entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} 2\,Sn(C_4H_5)_2 \\ HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5,\,H \\ Sn_2(C_4H_5)_3Cl. \end{matrix}\right.$$

Hiernach würden aus dem Zinnäthylid 12,39 pC. Aethyl in Form von Aethylwasserstoff austreten; in dem oben angeführten Versuche gaben 0,2268 Grm. Zinnäthylid 0,0271 Grm. Aethylwasserstoff, entsprechend 0,0262 Grm. Aethyl oder 11,55 pC.

Doch ist noch die Analyse des Salzes zur Bestätigung dafür, dafs die Einwirkung so vor sich gehe, nöthig.

II. *Einwirkung des Zinkmethyls auf Jod-Stannäthyl.*

Der glückliche Erfolg des Versuches, auch das zweite Aequivalent Jod im Zinnjodid durch Aethyl zu substituiren, liefs mich hoffen, dafs es sich in ähnlicher Weise auch durch Methyl, Amyl oder homologe Radicale ersetzen und so eine Zinnverbindung sich darstellen lassen möge, welche zwei verschieden zusammengesetzte Radicale enthält. Um über diesen Punkt Gewifsheit zu erhalten, liefs ich Zinkmethyl auf Jod-Stannäthyl einwirken. Etwa 3 Unzen krystallisirtes Jod-Stannäthyl wurden nach und nach zu einer Lösung von Zinkmethyl in Aether gesetzt, und dabei Sorge dafür getragen,

dafs das Zinkmethyl überschüssig blieb; es fand beträchtliche Wärmeentwicklung statt, und das Gefäfs, in welchem die Einwirkung vor sich ging, mufste in kaltes Wasser getaucht werden. Bei der Destillation des Products begann dasselbe bei 40° zu sieden und Alles Flüchtige ging unter 140° über, während Jodzink in der Retorte rückständig blieb. Bei der Behandlung des Destillates mit verdünnter Essigsäure brauste es, in Folge eines Gehaltes an Zinkmethyl, stark auf, und zugleich schied sich eine schwere Schichte einer ätherartigen Flüssigkeit aus. Letztere wurde mit ihrem 6- bis 8fachen Volum Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Rectification ging bei 65° C. etwas Aether über, aber das Thermometer stieg bald auf 143°, und zwischen dieser Temperatur und 148° ging ein grofser Theil der Flüssigkeit über. Die letzten Tropfen kamen bei 150°. Das zwischen 143 und 148° Uebergegangene ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,2985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,3823 Kohlensäure und 0,2097 Wasser.

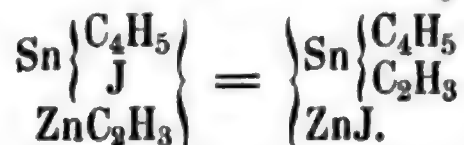
II. 0,2888 Grm. gaben 0,3733 Kohlensäure und 0,2120 Wasser.

III. 0,0678 Grm. gaben, in einer zugeschmolzenen Röhre mittelst Salpetersäure zersetzt, 0,0495 Zinnoxyd.

Diese Resultate entsprechen der Formel $Sn\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	im Mittel
C_6	36	35,01	34,92	35,26	—	35,09
H_8	8	7,78	7,81	8,15	—	7,98
Sn	58,82	57,21	—	—	57,38	57,38
	102,82	100,00				100,45.

Die Einwirkung des Zinkmethyls auf Jod-Stannäthyl läfst sich somit ausdrücken durch die Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix}\right.\\ZnC_2H_3\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right.\\ZnJ.\end{matrix}\right.$$

Der so entstandene neue Körper, für welchen ich die Bezeichnung ***Zinnäthylomethylid*** vorschlage, ist eine klare farblose Flüssigkeit, die ihrem äufseren Ansehen nach nicht von Zinnäthylid zu unterscheiden ist. Wie das letztere besitzt er einen sehr schwachen ätherartigen Geruch und einen etwas metallischen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,2319 bei 19° C. Bei — 13° C. erstarrt er noch nicht. Er siedet zwischen 144 und 146°. Eine Bestimmung der Dampfdichte des Zinnäthylomethylids ergab folgende Resultate :

Gewicht des Zinnäthylomethylids . .	0,1967 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	44,2 CC.
Temperatur des Oelbads	199,0° C.
Barometerstand	754,4^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule .	113,0 „
Höhe der Oelsäule	275,0 „

Aus diesen Daten berechnet sich das spec. Gewicht des Dampfes zu 6,838. Der Dampf des Zinnäthylomethylids besteht somit aus 1 Vol. Zinndampf, 2 Vol. Aethyl und 2 Vol. Methyl, welche 5 Volume auf 2 condensirt sind :

1 Vol. Zinndampf	4,05367
2 „ Aethyl	2,00390
2 „ Methyl	1,03652
2 Vol. Zinnäthylomethylid-Dampf	7,09409
Gefunden	6,838.

Das Zinnäthylomethylid läfst sich leicht entzünden und zeigt in Luft und in Sauerstoffgas dieselben Verbrennungserscheinungen wie das Zinnäthylid. Dasselbe Verhalten, wie die letztere Verbindung, zeigt es gegen Chlor, Jod und Brom; seine Vereinigung mit diesen Elementen ist stets von einem

Austreten von Methyl begleitet. Das Zinnäthylomethylid löst Jod unter Annahme einer prächtig carmoisinrothen Färbung, welche, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, nur äufserst langsam verschwindet; ist indessen die Einwirkung in dieser Richtung einmal eingeleitet, so schreitet sie, auch in der Kälte, ziemlich rasch vorwärts. Etwa 2 Unzen Zinnäthylomethylid wurden mit Jod behandelt, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr entfärbte. Das überschüssige Jod wurde dann durch Schütteln mit Quecksilber entfernt und das Product der Destillation unterworfen. Es begann schon bei niedriger Temperatur zu sieden, und das hier übergehende Destillat hatte den Geruch, das spec. Gewicht und alle Eigenschaften des Jodmethyls. Der Siedepunkt der rückständigen Flüssigkeit stieg dann rasch auf 207° C., während nur sehr wenig überdestillirte. Die Destillation wurde nun unterbrochen und die in der Retorte rückständige strohfarbene Flüssigkeit analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

I. 0,4916 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd (wobei eine 3 Zoll lange Schichte metallischen Kupfers in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre gelegt war) 0,2888 Kohlensäure und 0,1493 Wasser.

II. 0,5620 Grm. gaben 0,3273 Kohlensäure und 0,1761 Wasser.

III. 0,5487 Grm. gaben 0,3203 Kohlensäure und 0,1696 Wasser.

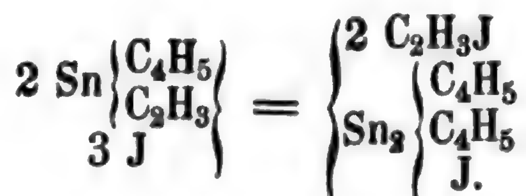
IV. 0,6502 Grm. gaben durch Zersetzen mittelst alkoholischer Kalilösung, Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,5146 Jodsilber.

V. 0,5217 Grm. gaben durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Glühen des Rückstandes 0,2591 Zinnoxyd.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit denjenigen überein, welche sich nach der Formel des Jod-Distannäthyls $Sn_2(C_4H_5)_2J$ berechnen :

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	im Mittel
C_8	48	15,87	16,02	15,88	15,92	—	—	15,94
H_{10}	10	3,31	3,37	3,48	3,43	—	—	3,42
Sn_2	117,64	38,89	—	—	—	—	39,03	39,03
J	126,84	41,93	—	—	—	42,63	—	42,63
	302,48	100,00						101,02.

Diese Resultate, zusammen mit der Bildung von Jodmethyl, beweisen, dafs bei der Einwirkung von Jod auf Zinnäthylomethylid 2 Aeq. des letzteren zu 1 Aeq. Jod-Distannäthyl werden, während sich gleichzeitig 2 Aeq. Jodmethyl bilden :



$$\left.\begin{matrix} 2\ Sn\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right. \\ 3\ J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\ C_2H_3J \\ Sn_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ J. \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Man hätte erwarten können, dafs eine Zinnverbindung von der Formel $Sn_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ J \end{matrix}\right.$ sich bilde, welche sich in ihrer empirischen Formel von dem Jod-Distannäthyl nur durch den Mehrgehalt an 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet; die eben angegebene Formel verlangt 15,81 pC. Kohlenstoff und 3,62 pC. Wasserstoff, und wenn auch diese Zahlen mit den bei den Analysen gefundenen nicht geradezu unvereinbar sind, so widerspricht doch die Thatsache, dafs sich Jodmethyl bei der Einwirkung bildet, der Annahme, dafs eine solche Verbindung dabei entstehe. Das Jod-Distannäthyl ist bereits durch **Löwig** und durch **Cahours** und **Riche** untersucht worden, aber die Angaben dieser Chemiker stimmen

nicht genügend überein, dafs man sie zur Entscheidung der Frage benutzen könnte, ob der bei der oben beschriebenen Einwirkung sich bildende Körper damit identisch ist oder nicht. Die Eigenschaften desselben stimmen indessen mit denen des von Cahours und Riche dargestellten Jod-Distannäthyls überein. Das durch Einwirkung von Jod auf Zinnäthylomethylid erhaltene Jod-Distannäthyl ist eine strohfarbene etwas ölige Flüssigkeit, welche bei — 13° C. nicht erstarrt, von einem äufserst stechenden und unerträglichen, dem des Senföls ähnlichen Geruch. Das Einathmen einer auch nur sehr geringen Menge seines Dampfes bewirkt eine heftige Reizung der Respirationsorgane. Sein spec. Gewicht ist bei 15° C. = 2,0329. Bei 208° C. beginnt es zu sieden, aber es kann nicht unzersetzt destillirt werden; das Thermometer steigt rasch, und bei 230° tritt eine reichliche Ausscheidung von Jodzinn ein. Es würde von Interesse sein, die Einwirkung von Zinkäthyl auf diese Substanz zu untersuchen.

Wässerige Salzsäure wirkt auf Zinnäthylomethylid leichter ein, als auf die entsprechende Aethylverbindung; reichliche Gasentwickelung findet statt, und ein krystallisirbares Salz bildet sich. Bei der Analyse des Gases wurden folgende Resultate erhalten.

I. Es war frei von Gasen, die durch wasserfreie Schwefelsäure absorbirbar sind.

II. Bei Behandlung mit einem gleichen Volum Alkohol wurde es theilweise absorbirt.

	Druck	Temperatur
Angewendetes Gas	193,0^{mm}	7,5° C.
Nach der Absorption von Alkohol	34,0 „	7,5

III. Die Verbrennung des Gases mit Sauerstoff ergab folgende Resultate:

a	Druck	Temperatur
Für d. Verbrennung angewendeter Sauerstoff	391,9^{mm}	11,7° C.
Nach Zusatz des brennbaren Gases	422,1 „	11,7
Nach der Explosion	349,5 „	11,7
Nach Absorption der CO_2	295,7 „	11,7
b		
Für d. Verbrennung angewendeter Sauerstoff	337,1^{mm}	7,7° C.
Nach Zusatz des brennbaren Gases	359,6 „	7,7
Nach der Explosion	306,5 „	7,7
Nach Absorption der CO_2	265,3 „	7,7

Die zwei unter III angeführten Verbrennungen, die mit Gas, das bei zwei verschiedenen Operationen erhalten war, ausgeführt wurden, legen dar, dafs das Gas eine Mischung von Aethylwasserstoff und Methylwasserstoff ist, und dieses Ergebnifs wird durch die unter II angeführte Bestimmung bestätigt, sofern der Aethylwasserstoff in Alkohol löslich, der Methylwasserstoff hingegen in dieser Flüssigkeit unlöslich ist.

Die Resultate der Analysen II und III lassen sich in folgender Weise wiedergeben :

	II.			
	a	*b*	III.	im Mittel
Aethylwasserstoff	78,14	83,11	82,38	81,21
Methylwasserstoff	21,86	16,89	17,62	18,79
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Durch einen besonderen Versuch wurde gefunden, dafs 0,1641 Grm. Zinnäthylomethylid bei der Einwirkung von Salzsäure 17,81 CC. Gasgemenge, auf 0° und 760^{mm} Druck reducirt, gaben, wonach genau $^1/_4$ der positiven Atomgruppen in dem Zinnäthylomethylid austraten, wie es auch bei der entsprechenden Zersetzung des Zinnäthylids der Fall war. Aber die Zusammensetzung des Gasgemenges läfst nicht zu, dafs man eine sicherere Schlufsfolgerung bezüglich dessen, was bei dieser Einwirkung eigentlich vor sich geht, ziehen könne. Das ist indessen offenbar, dafs vorzugsweise das Aethyl durch

die Wasserstoffsäure zum Austreten gebracht wird. Die Analyse des sich gleichzeitig bildenden Salzes würde ohne Zweifel über die Art der stattfindenden Einwirkung den noch weiter nöthigen Aufschlufs geben.

III. *Einwirkung von Zinkäthyl auf Jod-Quecksilbermethyl.*

Die Bildung des Zinnäthylomethylids in der eben beschriebenen Weise ermuthigte mich, eine ähnliche Einwirkung auf Jod-Quecksilbermethyl zu versuchen, welche letztere Verbindung unter ganz denselben Bedingungen wie das Jod-Stannäthyl entsteht und für die ich die Formel *) $Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right.$ gegeben habe, indem ich sie als zu Quecksilberoxyd in derselben Beziehung stehend betrachtete, in der Jod-Stannäthyl zu Zinnjodid steht. Buckton's Ankündigung **) bezüglich der Bildung von Quecksilberäthylid (welches von meinem Gesichtspunkt aus als $Hg\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ zu betrachten ist) durch eine analoge Reaction bestärkte gleichfalls die Erwartung, dafs sich so Quecksilberäthylomethylid erhalten lassen möge.

Wird Jod-Quecksilbermethyl zu reinem Zinkäthyl gesetzt, so findet, abgesehen davon dafs die Quecksilberverbindung aufgelöst wird, kaum eine bemerkbare Einwirkung statt; doch tritt nach Verlauf einiger Stunden eine reichliche Ausscheidung von Jodzink ein. Das in dieser Art aus 2 Unzen Jod-Quecksilbermethyl erhaltene Product wurde der Destillation unterworfen; es begann bei 98° C. zu sieden, das Thermometer blieb bei 120° während einiger Zeit constant und stieg dann plötzlich auf 158°, bei welcher Temperatur fast die ganze

---

*) Frankland setzt Hg = 200. *D. R.*

**) Proceedings of the Roy. Soc. IX, 312; diese Annalen CIX, 219.

noch rückständige Flüssigkeit überging. Das Destillat besafs in hohem Grade den starken und unverkennbaren Geruch des Zinkmethyls. Es wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und in einem Oelbade rectificirt. Hierbei kam es bei 149° C. ins Sieden, aber das Thermometer stieg fast sofort auf 155°, und zwischen dieser Temperatur und 157° ging fast die ganze noch rückständige Flüssigkeit über; die letzten Tropfen kamen bei 165°. Das zwischen 155 und 157° Uebergehende wurde gesondert aufgefangen und ergab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,4590 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, wobei das Quecksilber in einem ausgezogenen und aus dem Ofen hervorragenden Theile der Verbrennungsröhre aufgesammelt wurde, 0,3044 Kohlensäure, 0,1930 Wasser und 0,3569 Quecksilber.

II. 0,4979 Grm. gaben 0,3337 Kohlensäure und 0,2101 Wasser.

III. 0,6338 Grm. gaben 0,4918 Quecksilber.

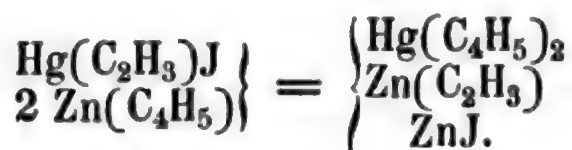
Diese Resultate entsprechen der Formel des Quecksilberäthylids $Hg\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$:

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	im Mittel
C_8	48	18,60	18,59	18,28	—	18,44
H_{10}	10	3,88	4,20	4,21	—	4,20
Hg	200	77,52	77,75	—	77,59	77,67
	258	100,00	100,54			100,31.

Dieser Körper stimmt in allen seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Buckton erhaltenen Quecksilberäthylid überein, und ich habe den von diesem genauen Beobachter

bezüglich dieser Verbindung gemachten Angaben auch nicht ein Wort hinzuzufügen.

Die gänzliche Abwesenheit von Quecksilbermethylür und die Anwesenheit von Zinkmethyl unter den Producten der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jod-Quecksilbermethyl deuten darauf hin, dafs diese Einwirkung vor sich gehe entsprechend der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix} Hg(C_2H_3)J \\ 2\ Zn(C_4H_5) \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Hg(C_4H_5)_2 \\ Zn(C_2H_3) \\ ZnJ. \end{matrix}\right.$$

Dieses Resultat läfst eine Beweglichkeit der in diesen Verbindungen enthaltenen Atomgruppen erkennen, welche kaum zu erwarten gewesen wäre.

IV. *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlor-Quecksilberäthyl.*

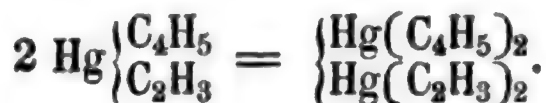
Obgleich die eben beschriebene Reaction nicht den Erfolg hatte, Quecksilberäthylomethylid hervorzubringen, blieb doch noch die Möglichkeit, dafs diese Substanz sich bei der Einwirkung einer Quecksilberäthylverbindung auf Zinkmethyl bilden könne. Für einen Versuch in dieser Richtung wäre die Anwendung von Jod-Quecksilberäthyl das Nächstliegende gewesen; da ich indessen fand, dafs die Darstellung gröfserer Mengen dieses Körpers durch die Einwirkung zerstreuten Lichtes auf Jodäthyl bei Gegenwart von Quecksilber Schwierigkeiten hat, so wählte ich das Chlor-Quecksilberäthyl, welches nach folgender Abänderung der von Buckton vorgeschlagenen Darstellungsweise bereitet wurde.

Getrocknetes und gepulvertes Quecksilberchlorid wurde zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl gesetzt, bis das Zinkäthyl nahezu so vollständig als möglich zersetzt war. Die Flüssigkeit war nun in zwei Schichten geschieden, eine obere fast feste, die aus einer gesättigten Lösung von Chlorzink in Aether bestand, und eine untere und dem Volum

nach mehr betragende, die aus fast reinem und klarem Quecksilberäthylid bestand. Letztere, welche sich leicht von der zähen Chlorzinklösung trennen läfst, wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen um eine Spur noch darin enthaltenen Zinkäthyls zu beseitigen, und dann in dem 15- bis 20fachen Volum Alkohol gelöst. Diese alkoholische Lösung wurde nun auf eine Quantität gepulverten Quecksilberchlorids gegossen, welche kaum hinreichend war, das Quecksilberäthylid in Chlor-Quecksilberäthyl umzuwandeln, und nachdem das Ganze zum Siedepunkt erhitzt war, wurde die Flüssigkeit noch heifs filtrirt; bei dem Abkühlen des Filtrats schieden sich in reichlicher Menge prächtige seideglänzende Krystalle von Chlor-Quecksilberäthyl aus, die vollkommen frei von Quecksilberchlorid waren, und durch wiederholtes Zurückgiefsen der Mutterlauge in den das ungelöst gebliebene Chlor-Quecksilberäthyl enthaltenden Kolben wurde zuletzt die ganze Menge dieser Verbindung rein und krystallisirt erhalten. Auf diese Art gab das Zinkäthyl von einer einzigen Operation mit dem von mir beschriebenen Digestor mehr als 8 Unzen der Chlorverbindung.

Etwa 5 Unzen Chlor-Quecksilberäthyl, das im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet war, wurden zu 4 Unzen einer concentrirten ätherischen Lösung von Zinkmethyl gesetzt. Es fand beträchtliche Wärmeentwickelung statt; nach 48 Stunden wurde das Product destillirt. Es begann bei 60° C. zu sieden; das Thermometer wurde für einige Zeit bei 128° stationär und stieg zuletzt auf 140°, wo eine Mischung von Zinkäthyl und Zinkmethyl überging, während gleichzeitig ein permanentes Gas sich entwickelte. Das Destillat wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Rectification ging eine beträchtliche Menge zwischen 127 und 137° über, welche besonders aufgefangen wurde. Die letzten Tropfen (nur wenige)

kamen bei 156°. Es gelang nicht, durch wiederholte Rectificationen des zwischen 127 und 137° Uebergegangenen eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu isoliren; im Gegentheil zeigte es sich deutlich, dafs die Grenzen, innerhalb deren der Thermometerstand sich bei jeder Destillation änderte, mit jeder Wiederholung der Operation weiter von einander abstehend wurden. Eine zwischen 127 und 133° siedende Portion gab bei der Analyse 13,68 pC. Kohlenstoff, während eine andere zwischen 141 und 143° siedende 16,71 pC. ergab; nach der Formel $Hg\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}$ berechnen sich 14,75 pC. Kohlenstoff. Nach Buckton siedet das Quecksilbermethylid bei 96° C. und das Quecksilberäthylid bei 159°; es läfst sich hiernach erwarten, dafs das Quecksilberäthylomethylid bei etwa 128° siedet. Ich halte es für mehr als wahrscheinlich, dafs bei der eben beschriebenen Reaction Quecksilberäthylomethylid gebildet wurde, dafs dieses sich aber bei den nachherigen Destillationen mehr oder weniger vollständig zu einer Mischung von Quecksilberäthylid und Quecksilbermethylid umwandelte :



$$2\,Hg\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases} = \begin{cases}Hg(C_4H_5)_2\\Hg(C_2H_3)_2\end{cases}.$$

V. *Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodmethyl.*

In einer der vorhergehenden Abhandlungen *) machte ich darauf aufmerksam, dafs nach der Dampfdichte des Zinkäthyls dieser Verbindung die Formel $Zn_2\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$ beizulegen ist. Diese Formel würde mit gröfserer Sicherheit festgestellt sein, wenn es gelänge, Zink mit zwei verschieden zusammengesetzten Radicalen zu verbinden, und ich liefs defshalb, in

*) Diese Annalen XCV, 40.

der Hoffnung die Verbindung $Zn_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ zu erhalten, Zink auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodmethyl, welcher noch ein gleiches Volum wasserfreien Aethers zugesetzt war, bei 100° in einem kupfernen Digestor einwirken. Nach 18 Stunden war die Zersetzung der Jodverbindungen vollständig; das Product wurde nun aus dem Digestor bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt. Zur möglichsten Vermeidung der Bildung von Zinkäthyl, welches von der etwa sich bildenden intermediären Verbindung schwieriger als Zinkmethyl zu trennen sein würde, wendete ich das Jodmethyl in etwas gröfserer als der des Jodäthyls äquivalenten Menge an. Bei der Rectification begann das Product bei 38° zu sieden, und Aether und Zinkmethyl gingen hier über; das Thermometer stieg dann allmälig und gleichförmig auf 120°, bei welcher Temperatur das noch Rückständige überging, welches einen beträchtlichen Theil des ganzen Products ausmachte und reines Zinkäthyl war. Nichts wies darauf hin, dafs eine zwischen dem Zinkäthyl und dem Zinkmethyl intermediäre Verbindung existire.

VI. *Ueber Zinkmethyl.*

Da die im Vorhergehenden dargelegten Versuche die Anwendung beträchtlicher Mengen Zinkmethyl erforderten, mufste ich diesen Körper in viel gröfseren Quantitäten zu bereiten suchen, als nach dem von mir in meinen früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand beschriebenen Verfahren, in zugeschmolzenen Glasröhren, erhalten werden konnten. Ich fand, dafs eine starke ätherische Lösung von Zinkmethyl sich sehr gut in dem kupfernen Digestor darstellen läfst, welchen ich für die Bereitung gröfserer Mengen

Zinkäthyl in Anwendung gebracht habe *); in der That geht die Zersetzung einer ätherischen Lösung von Jodmethyl durch Zink viel rascher und vollständiger vor sich, wie die einer entsprechenden Lösung von Jodäthyl. Drei Unzenmafse **) Jodmethyl, die mit zwei Unzenmafsen wasserfreien Aethers gemischt waren, wurden in dem kupfernen Digestor durch Erhitzen auf 100° in Zeit von 6 Stunden vollständig zersetzt; bei dem Oeffnen des Digestors entwich nur wenig Gas, da alles Jodmethyl zu Zinkmethyl umgewandelt war. Bei dem Erhitzen des Apparates in einem Oelbad begann die Destillation bei 90° und sie war beendet bevor noch das Thermometer auf 140° stieg. Im Vergleich mit einer Operation, wo Zinkäthyl mit derselben Quantität von Materialien dargestellt wurde, war die Ausbeute eine sehr reichliche. Bei der Rectification kam das Product bei 35° in's Sieden; das Thermometer stieg allmälig auf 48°, zwischen welcher Temperatur und 51° fast die ganze noch rückständige, den gröfseren Theil des Products ausmachende Portion überging. Das zwischen den zwei letzteren Temperaturen Uebergegangene besafs den unerträglichen Geruch des Zinkmethyls, war im höchsten Grade entzündlich und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des Zinkmethyls. Bei der Analyse ergab es jedoch erheblich mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel ZnC_2H_3 entspricht, während die zuletzt, zwischen 51 und 57° übergegangene Portion bei der Verbrennung Resultate ergab, die mit der Formel $2\ Zn_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ übereinstimmen. 0,2380 Grm. gaben nämlich 0,3174 Kohlensäure und 0,1711 Wasser.

---

*) Diese Annalen XCV, 31.

**) Dem Raum von 1 Unze Wasser entsprechende Volume.

	berechnet		gefunden
C_8	48	36,35	36,37
H_{11}	11	8,33	7,99
Zn_2	65,04	49,26	—
O	8	6,06	—
	132,04	100,00.	

Bei einer Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers wurden folgende Resultate erhalten :

Gewicht der Substanz	0,1808 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	67,0 CC.
Temperatur des Oelbads	124,5° C.
Barometerstand	756,0^{mm}
Höhe der inneren Quecksilbersäule .	38,0 „
Höhe der Oelsäule	275,0 „

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte = 3,1215. Diese Zahl stimmt nicht mit derjenigen überein, welche sich hätte ergeben sollen, wenn die untersuchte Substanz eine der oben gegebenen Formel gemäfs zusammengesetzte *Verbindung* wäre, man wollte denn die ganz und gar unwahrscheinliche Annahme machen, dafs in dieser Verbindung 2 Vol. Zinkmethyldampf mit 1 Vol. Aetherdampf *ohne* Verdichtung vereinigt seien. Andererseits stimmt das Resultat nahezu überein mit der Dampfdichte einer Mischung von Zinkäthyl und Aether in den oben angegebenen Verhältnissen, wie aus folgender Berechnung ersichtlich ist :

4 Vol. Zinkmethyldampf . .	6,5672
2 „ Aetherdampf	2,5567
6 Vol. Dampfgemenge . . .	9,1239
2 „ „ . . .	3,0413
gefunden . . .	3,1215.

Ohne für jetzt eine bestimmte Ansicht über die Natur dieser Substanz aussprechen zu wollen, will ich nur noch angeben, dafs ich bei wiederholten Operationen in grofsem Mafsstab durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von

Jodmethyl und Aether niemals *reines* Zinkmethyl erhalten konnte.

Wiederholte Versuche, aus Zink und reinem Jodmethyl, ohne Zusatz von Aether, in dem kupfernen Digestor reines Zinkmethyl zu erhalten, waren gleichfalls fruchtlos, obgleich dieses Verfahren, wenn man mit kleinen Glasröhren statt mit dem kupfernen Digestor arbeitet, meistens gelingt. Jodmethyl wird durch Zink selbst bei längerem Digeriren bei 100° nicht angegriffen. Ein Zusatz von 3 bis 4 pC. Aether ist indessen schon hinreichend, bei dieser Temperatur Einwirkung vor sich gehen zu lassen; aber wenn man nur wenig Aether zusetzt, wird niemals die ganze Menge des Jodmethyls zersetzt, und es gelingt nicht, das noch vorhandene Jodmethyl oder den Aether von dem Zinkmethyl, das sich gebildet hat, zu trennen. Wird der Digestor mit Zink und reinem Jodmethyl auf Temperaturen zwischen 120 und 200° erhitzt, so wird das Jodmethyl zersetzt, aber bei niedrigeren Temperaturen innerhalb dieses Intervalls ist die Zersetzung niemals vollständig, während bei den höheren Temperaturen wenig oder gar kein Zinkmethyl erhalten, sondern das Methyl zu Gasen zersetzt wird. Dieser Widerspruch in den Resultaten, je nachdem man dieselben Materialien in einem kupfernen Digestor oder in Glasröhren erhitzt, beruht ohne Zweifel darauf, dafs wirksame Umstände in den beiden Fällen verschieden sind. In einer Glasröhre, welche zur Hälfte in ein erhitztes Oelbad eintaucht, ist die Flüssigkeit in einer stetigen Destillation begriffen, indem der in dem unteren Theile der Röhre gebildete Dampf in dem oberen, dem abkühlenden Einflusse der Luft ausgesetzten Theil wieder verdichtet wird und die verdichtete Flüssigkeit bei ihrem Herabfliefsen mit einer ausgedehnten Oberfläche von Zink in Berührung kommt. In einem kupfernen Digestor mit dicken Wandungen hingegen haben die verschiedenen Theile des Gefäfses, in Folge der

guten Leitfähigkeit des Metalls für Wärme, so nahe dieselbe Temperatur, dafs eine derartige Destillation und Circulation der Flüssigkeit nicht statt haben kann.

Von der Betrachtung ausgehend, der eben beschriebene Körper sei nur eine Mischung von Zinkmethyl und Aether, welche sich defshalb nicht in ihre Bestandtheile zerlegen lasse, weil die Siedepunkte derselben sich zu nahe liegen, hoffte ich auf ein günstigeres Resultat, wenn ich dem Jodmethyl Methyläther an der Stelle des Aethyläthers zumischte. Da der Siedepunkt des Methyläthers nach Berthelot bei — 21° C. liegt, liefs sich erwarten, dafs nun die eben bezeichnete Schwierigkeit umgangen wäre; die alsdann angewendeten Substanzen wären genau mit denjenigen homolog, welche bei der Darstellung von reinem Zinkäthyl in grofsem Mafsstab mit so vielem Erfolg angewandt wurden. Es ergab sich, dafs mit Methyläther gemischtes Jodmethyl schon bei der Temperatur des Wasserbades durch Zink leicht angegriffen wird, und nun wurde folgender Versuch angestellt. Etwa 3 Unzenmafse Jodmethyl wurden zusammen mit der gewöhnlichen Quantität Zink in den kupfernen Digestor gebracht; Methyläthergas, welches durch Ueberleiten über Chlorcalcium getrocknet war, wurde mittelst einer Compressionspumpe *) in den Digestor gepumpt, bis anzunehmen war, dafs das Volum des verdichteten Methyläthers ungefähr dem des angewendeten Jodmethyls gleich komme. Der Digestor wurde nun 3 Tage lang in einem Wasserbade erhitzt. Das alsdann bei der Destillation erhaltene Product war sehr reich an Zinkmethyl; es enthielt indessen auch Spuren von unzersetztem Jodmethyl, aber dieses liefs sich leicht beseitigen durch Zusatz weniger Grains Natrium, welches durch die Bildung von

---

*) Vergl. diese Annalen XCIX, 347.

Natriummethyl auf das Jodmethyl in der von mir bereits *) erörterten Weise einwirkte. Bei der Rectification ging der gröfsere Theil der so erhaltenen Flüssigkeit bei 43° C. über, und nur wenig blieb zurück, das dann zwischen 43 und 48° überdestillirte. Beide Portionen gaben bei der Analyse dieselben Resultate, nämlich 29,59 und 29,54 pC. Kohlenstoff und 7,11 und 7,10 pC. Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen nicht mit denjenigen überein, welche sich nach der Formel des Zinkmethyls berechnen (nämlich 25,25 pC. Kohlenstoff und 6,31 pC. Wasserstoff); sie kommen hingegen denjenigen nahe, welche sich für 2 Aeq. Zinkmethyl + 1 Aeq. Methyläther $\left(2\ Zn_2\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\Big\}O_2\right)$ berechnen (nämlich 30,49 pC. Kohlenstoff und 7,62 pC. Wasserstoff). Dieses Resultat ist somit demjenigen ganz entsprechend, welches erhalten wurde, als dem Jodmethyl Aethyläther zugemischt war.

Kurz gesagt: ungeachtet, dafs ich mehrere Pfund Jodmethyl zu den Versuchen verwendete, gelang es mir nicht, bei Anwendung eines kupfernen Digestors auch nur die kleinste Menge reinen Zinkmethyls zu erhalten. Andererseits läfst sich nach diesem Verfahren das Zinkmethyl in ätherischer Lösung in viel reichlicherer Menge erhalten, als das Zinkäthyl in entsprechender Weise; ohne Zweifel defshalb, weil die krystallinische Verbindung von Zinkmethyl und Jodzink schon bei niedrigerer Temperatur gespalten wird. Ich habe in der That festgestellt, dafs ein beträchtlicher Theil von der ganzen Menge des bei einer Operation in dem kupfernen Digestor sich bildenden Zinkäthyls bei der nachfolgenden Destillation zersetzt wird; eins der hierbei auftretenden Zersetzungsproducte ist Zink in fein zertheiltem Zustande, welches stets in grofser Menge dem im Digestor

*) Diese Annalen CX, 107.

rückständig bleibenden Jodzink durch die ganze Masse desselben beigemengt gefunden wird. Die zum Abdestilliren der ätherischen Lösung von Jodmethyl aus dem Digestor nöthige Temperatur erreicht nicht 140° C., während Zinkäthyl unter 190 oder selbst 200° nicht vollständig abdestillirt werden kann.

Zur Theorie der s. g. übersättigten Lösungen;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

Mit Berücksichtigung des Umstandes, dafs aus s. g. übersättigten Salzlösungen Salze mit geringerem Wassergehalt auskrystallisiren, erklärt man das Beharren der Lösung im übersättigten Zustand durch die Annahme, es sei in derselben ein Salz enthalten, welches geringeren Wassergehalt aber gröfsere Löslichkeit, als das gewöhnliche krystallisirte Salz besitze. Sobald eine Salzlösung in den übersättigten Zustand eintritt, geht hiernach Wasser, welches vorher als Krystallwasser mit dem Salze nach festem Verhältnifs gebunden war, in das Lösungsmittel über, und da das Krystallwasser eine gröfsere Contraction erleidet, als das zur Lösung dienende Wasser (siehe : über Volumveränderung bei Salzlösungen; diese Annalen CIX, 325), so mufs dieser Uebergang mit einer Volumveränderung verbunden sein. Ich berichte im Folgenden über eine Reihe von Untersuchungen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe.

Wir können uns eine übersättigte Lösung dadurch entstanden denken, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur ge-

sättigte Lösung noch eine Menge desselben Salzes aufnimmt. Bei diesem Vorgange tritt nun, wie aus den Versuchen von Kremers und von mir hervorgeht, in den meisten Fällen eine Contraction ein, und es folgt hieraus, daſs, sobald sich das überschüssig gelöste Salz wieder ausscheidet, eine Raumvergröſserung statt haben muſs, welche der bei der Lösung eingetretenen Contraction gleich ist. Die Raumvergröſserung können wir aus den specifischen Gewichten der Lösung, des Salzes und der nach der Krystallisation zurückbleibenden Lösung berechnen. Hat nun eine Lösung, indem sie in den übersättigten Zustand eingetreten ist, bereits durch Austritt von Wasser aus dem Salze eine Volumveränderung erlitten, so wird die bei der Krystallisation eintretende Vermehrung weniger betragen, als wir es der Rechnung nach erwarten sollten. Die Differenz der berechneten gegen die beobachtete Gröſse wird um so gröſser ausfallen, je mehr Wasser aus dem Salze ausgetreten und in das Lösungsmittel übergegangen ist. Ist die durch den übersättigten Zustand bedingte Ausdehnung gröſser als die für die Krystallisation berechnete, so muſs während der letzteren eine Verminderung des Volums statthaben.

Die Vorversuche betrafen hauptsächlich die Wahl der Apparate und die für die Krystallisation und die Temperaturausgleichung nöthige Zeit. — Ich bediente mich zuerst eines Kochfläschchens von bekanntem Inhalt, welches mittelst eines durchbohrten und bis an eine Marke einpassenden Korks mit einer Steigröhre verbunden war. Diese Vorrichtung genügte hauptsächlich einer Bedingung, sie erlaubte nämlich eine rasche Einfüllung der heiſsen übersättigten Lösung. Obwohl die Korke in Wachs gesotten waren, so zeigte sich der Verschluſs nach einigen Versuchen für unzureichend. Wahrscheinlich war durch die hohe Temperatur der Lösung ein Schmelzen des Wachses bewirkt worden; es witterte

Salz aus und beim Erkalten krystallisirte das überschüssig gelöste Salz heraus. Dieser Uebelstand wurde durch einen aus *einem* Stücke bestehenden Apparat gehoben. Eine 2 bis 3^{mm} weite Röhre, für welche die einem Cubikcentimetnr Inhalt entsprechende Länge in Millimetern gemessen worden, wurde an eine gröfsere Kugel angeschmolzen. Die zwei Apparate, die mir zu den folgenden Bestimmungen dienten, hatten etwa 49 und 89 CC. Inhalt; an der Steigröhre betrug die Länge eines Cubikcentimeters bei dem einen 57, bei dem anderen 46^{mm}. Hier ist allerdings die Füllung und die Reinigung viel schwieriger. Ich bediente mich zu diesen Geschäften einer Vorrichtung nach Art der gewöhnlichen Spritzflaschen; das Ausflufsende bestand in einer bis auf den Boden des thermometerartigen Apparats gehenden, sehr feinen Röhre. Bei Lösungen von minderer Concentration braucht man die in der Füllvorrichtung bis nahe zum Siedepunkt erhitzte Lösung nur durch ein einmaliges Blasen in die heberförmige Ausflufsröhre einzuführen, wo dann die Füllung ohne Weiteres Zuthun geschieht. Für concentrirtere Lösungen geht indessen die Füllung auf diese Weise zu langsam vor sich. Will man sich ein beständiges Blasen ersparen, so braucht man nur die Mundspitze der Spritzflasche durch einen gutschliefsenden Kork zu verschliefsen und die gefüllte Flasche über eine kleine Weingeistlampe zu setzen; die Flüssigkeit wird dann noch heifs in die Kugelröhre übergetrieben. Die gleiche Vorrichtung diente auch zur Entleerung und zur Reinigung des Apparats. — An der durch einen Kork verschliefsbaren Steigröhre waren aufserdem noch zwei Korkplatten mit einiger Reibung beweglich; eine kleinere, welche auf den Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche eingestellt wurde, ehe man die Krystallisation einleitete; eine gröfsere mit einer Durchbohrung zur Aufnahme eines Thermometers, dessen Gefäfs mit der die Lösung enthaltenden Kugel in Berührung war.

Ehe die Krystallisation eingeleitet wurde, mufste dieses Thermometer mit einem anderen, in demselben Zimmer aufgehängten, gleichen Stand zeigen. Diese Ausgleichung der Temperatur nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Es ist nicht practisch, die Ausgleichung der Temperatur durch Einstellen des Apparats in kaltes Wasser zu beschleunigen, da durch die rasche Abkühlung öfters beim Erkalten Krystallisation eintritt. Die Krystallisation wurde stets durch Einwerfen eines Kryställchens des betreffenden Salzes eingeleitet. Der gröfste Theil des überschüssig gelösten Salzes krystallisirt dann bei concentrirteren Lösungen unmittelbar nach Einwerfen des Krystalls aus; vollständig ist die Ausscheidung aber erst nach mehreren Stunden, und diefs schon aus dem Grunde, weil bei der plötzlichen Krystallisation bekanntlich eine Erhöhung der Temperatur stattfindet. Der folgende Fall giebt ein Beispiel in Betreff dieser Verhältnisse. Bei einer Temperatur von 15° wurden 73 CC. einer 60 procentigen Glaubersalzlösung um $9^h 43,5'$ durch Einwerfen eines Krystalls zum Krystallisiren gebracht. Um $9^h 45'$ hatte sich die Flüssigkeit in der Röhre um 40^{mm} gehoben; das Thermometer zeigte 23°,5.

10^h	Steigung	um	weitere	4^{mm}.	Temperatur	23°,5
$10^h 15'$	»	»	»	$1,5^{mm}$	»	23°,3
$10^h 30'$	»	»	»	1,3 »	»	23°,2
$10^h 45'$	»	»	»	1,2 »	»	23°,0
$11^h 15'$	»	»	»	2,0 »	»	23°,0
12^h	»	»	»	4,5 »	»	22°,9
$1^h 30'$	»	»	»	3,2 »	»	22°,2.

Das nach der Ausgleichung der Temperatur spät Abends beobachtete Maximum der Steigung betrug 60^{mm}. Eine Regelmäfsigkeit in Betreff der Steigung für gleiche Zeitintervalle konnte bei einer Anzahl ähnlicher Versuche nicht wahrgenommen werden. — Dafs, abgesehen von der eintretenden Temperaturerhöhung, nicht sogleich alles überschüssige Salz

auskrystallisirt, beweist der folgende Versuch. Bei einer Temperatur von 19° wurde eine in einem weiten Reagenzglas befindliche abgekühlte 70 procentige Glaubersalzlösung in eine frisch bereitete Lösung von Ammoniumnitrat, deren Temperatur 1°,5 war, eingesenkt und zu gleicher Zeit die Krystallisation der Glaubersalzlösung eingeleitet. Nach etwa einer Minute wurde der Inhalt des Reagenzglases auf ein Tuch geschüttet und ausgeprefst. Die durchlaufende Flüssigkeit zeigte keine Temperaturerhöhung, wohl aber fand sie sich noch reichlich übersättigt. Gewöhnlich nahm ich die Füllung des Apparats am Vormittag vor, leitete am Abend die Krystallisation ein und nahm erst am anderen Morgen die Messung der Volumveränderung vor. Diese konnte in denjenigen Fällen, wo Ausdehnung statthatte, direct an dem Stand der Lösung gemessen werden. Wo aber Contraction statthatte konnte man diefs nicht, weil bei der von oben ausgehenden Krystallisation sich die Lösung zwischen die Krystalle zurückzog. In diesen Fällen wurde eine Säule von Terpentinöl als Index auf die Oberfläche der Lösung gegeben.

Die Lösungen wurden unmittelbar durch Wägung bereitet, und zwar wurde immer eine abgewogene Quantität der einen Lösung durch Zusatz von Salz auf die nächst höhere Concentration gebracht. Soll die Menge Salz x bestimmt werden, welche in 100 Gewichtstheilen einer Lösung vom Procentgehalt p aufzulösen ist, damit die Lösung den Procentgehalt p_1 erlange, so bekommen wir die Gleichung :

$$p + x = \frac{p_1}{100}(100 + x) \text{ und hieraus :}$$

$$x = \frac{p_1 - p}{1 - \frac{p_1}{100}}.$$

Der Gehalt der nach dem Auskrystallisiren zurückbleibenden Lösung wurde aus deren specifischem Gewicht nach den früher (diese Annalen CVIII, 326) gegebenen Formeln be-

rechnet. Diese Bestimmung wurde mit einem anderen Theil derselben übersättigten Lösung vorgenommen, welche aber unter völlig gleichen Verhältnissen aufbewahrt worden war.

Ist uns der Procentgehalt der übersättigten Lösung und derjenige der nach der Krystallisation zurückbleibenden Lösung bekannt, so brauchen wir nach dem früher Erwähnten noch die Kenntnifs der Menge des auskrystallisirten Salzes, um die Gröfse der Volumveränderung berechnen zu können. Diese Menge Salzes berechnen wir aber aus den uns bereits bekannten zwei anderen Gröfsen. — Die Frage nach der Menge Salz x, welche aus 100 Gewichtstheilen einer Lösung vom Procentgehalte p_1 auskrystallisiren müsse, damit eine Lösung vom Procentgehalte p zurückbleibe, trifft im Wesentlichen mit der Früheren überein. Aus der Gleichung:

$$p_1 - x = \frac{p}{100}(100 - x)$$

erhalten wir:

$$x = \frac{p_1 - p}{1 - \frac{p}{100}}.$$

Es bleibt noch übrig zu bemerken, dafs der Apparat in einem kühlen Zimmer aufgestellt war, in welchem die Temperatur nur innerhalb weniger Grade schwankte; ich glaube daher, aufser in Betreff der specifischen Gewichte, Temperaturcorrectionen aufser Acht lassen zu können. Es wurden jedesmal mehrere Versuche angestellt und zwar mit verschiedenen Apparaten; die verschiedenen Versuche gaben, wie diefs zu erwarten war, ziemlich nahe übereinstimmende Resultate.

Die Angaben der folgenden Tabelle, welche sich auf eine Temperatur von 11 bis 14° beziehen, enthalten den Procentgehalt der übersättigten Lösung p_1, das berechnete spec. Gewicht d_1, das Mittel aus dem Procentgehalte der

rückständigen Lösungen p, berechnet aus dem Mittel der spec. Gewichte d; die aus 100 Gewichtstheilen der übersättigten Lösung auskrystallisirende Menge Salz s, die Menge der rückständigen Lösung l; die Reihe m enthält das Volum der in den beiden Reihen s und l aufgeführten Gröfsen; die Reihe m_1 giebt das aus den unter d_1 aufgeführten spec. Gewichten berechnete Volum von 100 Grm. der übersättigten Lösung. Für diese Berechnungen ist das spec. Gewicht des Glaubersalzes zu 1,465, dasjenige des Bittersalzes zu 1,685 und dasjenige der Soda zu 1,460 angenommen.

	p_1	d_1	p	d	s	l	m	m_1
Glaubersalz	40	1,1659	23,78	1,0964	21,26	78,74	86,33	85,77
	50	1,2128	25,00	1,1016	33,33	66,67	83,28	82,45
	60	1,2629	26,00	1,1054	45,95	54,05	80,26	79,18
	70	1,3168	25,70	1,1042	59,62	30,38	77,27	75,94
	80	1,3750	25,00	1,1018	73,33	26,66	74,26	72,73
Bittersalz	60	1,3381	50,50	1,2753	19,19	80,81	74,76	74,73
	70	1,4093	50,00	1,2719	40,00	60,00	70,92	70,96
Soda	60	1,2472	32,70	1,1316	40,56	59,44	80,30	80,18
	70	1,2898	29,80	1,1192	57,26	42,74	77,41	77,53
	80	1,3322	31,10	1,1247	70,97	29,03	74,44	75,06

Aus dieser Tabelle berechnen sich nun für 100 Cubikcentimeter einer Lösung vom Procentgehalte p_1 die Volumveränderungen v_1, welche in der folgenden Tabelle mit den Grenzwerthen der beobachteten Volumveränderungen v zusammengestellt sind. Die negativ aufgeführten Werthe bedeuten Contractionen, die positiven Werthe Ausdehnungen. Die Differenz $v_1 - v$ giebt an, um wie viel sich die Lösung beim Eintritt in den übersättigten Zustand ausgedehnt hat.

Salz	p_1	v	v_1	Differenz
Glaubersalz	40	0,47 bis 0,52	0,65	0,15
"	50	0,62 " 0,68	1,01	0,36
"	60	1,01 " 1,06	1,37	0,34
"	70	1,34 " 1,36	1,76	0,41
"	80	1,44	2,10	0,66
Bittersalz	60	0,00	0,04	0,04
"	70	— 0,42	— 0,05	0,37
Soda	60	0,00	0,15	0,15
"	70	— 0,20 bis 0,22	— 0,15	0,06
"	80	— 0,82	— 0,82	0,00

Wir finden hier bei der 80 procentigen Glaubersalzlösung eine nur wenig gröfsere Ausdehnung als bei der 70 procentigen Lösung. Es mufs also beim Eintritt dieser Lösung in den übersättigten Zustand bereits eine gröfsere Ausdehnung stattgefunden haben. Diese Annahme wird durch den Umstand unterstützt, dafs eine 80 procentige Lösung kurze Zeit nach dem Erkalten Salz von geringerem Wassergehalt absetzt. Sucht man dieses durch Erwärmen zu lösen, so bleibt selbst wenn man dabei durch stetes Bewegen Sorge trägt, dafs sich nirgends eine zu concentrirte Lösung ansammelt, immer wasserfreies Salz als Krystallpulver zurück. Da dieses Salz selbst dann, wenn man bei dem Wiederauflösen mit der gröfsten Vorsicht verfährt, zurückbleibt, so scheint dasselbe bereits in der ausgeschiedenen Krystallmasse als solches vorhanden zu sein. Wenn wir annehmen, dafs die vorhergehenden Lösungen das Salz $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$ enthalten, so würde eine 80 procentige Lösung, welche einen Theil des Salzes wasserfrei enthält, hierdurch beim Eintritt in den übersättigten Zustand eine verhältnifsmäfsig gröfsere Ausdehnung erleiden und sich hierdurch die geringere Ausdehnung bei der Krystallisation erklären.

Bei der 60 procentigen Bittersalzlösung ist kaum eine Differenz zwischen der berechneten und beobachteten Gröfse.

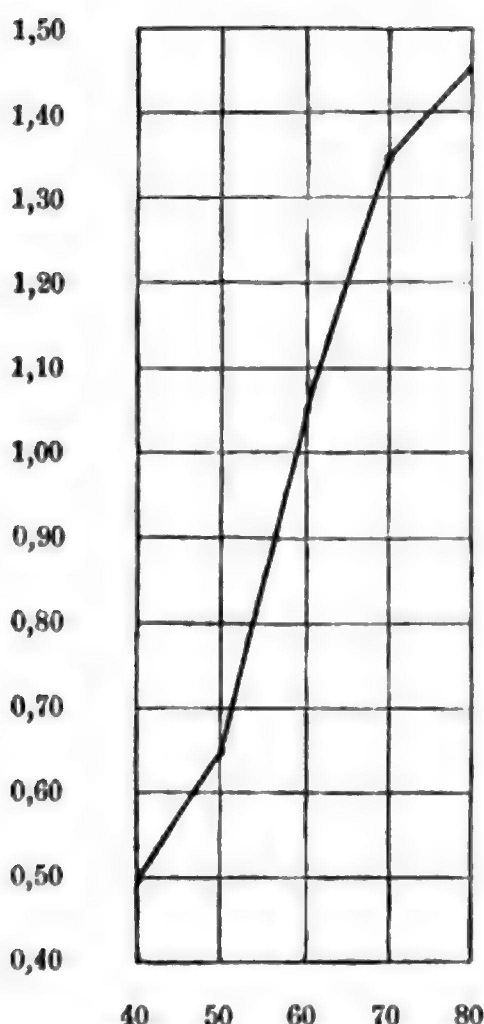
Es spricht diefs zu Gunsten der Loewel'schen Annahme, dafs hier ein Theil des Salzes in einer dem gewöhnlichen Salze $SMg_2O_4 + 7\ H_2O$ gleich zusammengesetzten Verbindung von gröfserer Löslichkeit enthalten ist. Bei der 70procentigen Bittersalzlösung ist der beobachtete Werth bedeutend kleiner als bei der 70procentigen Glaubersalzlösung, hingegen sind die Differenzen gegen die berechneten Werthe nahezu gleich (0,41 und 0,37). Diese Differenzen drücken aber die Ausdehnung aus, welche die Lösungen beim Eintritt in den übersättigten Zustand erlitten haben. In der 70procentigen Glaubersalzlösung, nehmen wir an, seien 3 Aequivalente Krystallwasser in das Lösungsmittel übergegangen. Würde nun das Krystallwasser des Bittersalzes beim Uebergang in das Lösungsmittel sich in demselben Mafse ausdehnen wie dasjenige des Glaubersalzes, so hätte man, da beim Glaubersalz die übergegangenen 3 Aequivalente eine Ausdehnung von 0,41 Volumprocenten bewirkten, beim Bittersalz für 0,37 Ausdehnung einen Uebergang von 2,7 Aequivalenten anzunehmen. Wir haben jedoch früher gefunden, dafs das Krystallwasser im Glaubersalz um 8, beim Bittersalz um 20 Procente condensirt ist; mit anderen Worten, dafs 1 Grm. Krystallwasser des Glaubersalzes den Raum von 0,92 CC., des Bittersalzes einen Raum von 0,80 CC. erfüllt (diese Annalen CIX, 325), und würden sich daher $^2/_5$ Aeq. Krystallwasser des Bittersalzes beim Uebergang in das Lösungsmittel um eben so viel ausdehnen, wie 1 Aeq. Krystallwassers des Glaubersalzes. Hiernach würden sich obige 2,7 Aeq. auf $^2/_5$, d. h. auf 1,08 Aeq. reduciren. Wenn aber 1 Aeq. Krystallwasser des Bittersalzes in das Lösungsmittel übergeht, so enthält die Lösung noch ein Salz von der Zusammensetzung $SMg_2O_4 + 6\ H_2O$, und ein solches Salz wird in der That von Loewel in über-

sättigten Bittersalzlösungen von höherer Concentration angenommen.

Es ist wohl zu beachten, dafs wir bei dieser Deduction von der Annahme ausgegangen sind, die 70 procentige Glaubersalzlösung enthalte das Salz $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$, und dafs das Resultat unserer Folgerung nur unter dieser, freilich noch unbewiesenen, Annahme richtig ist. — In Bezug auf die Zulässigkeit dieser Annahme würde sich vielleicht aus unseren Mafsbestimmungen ein Schlufs ziehen lassen, wenn wir wüfsten, welche Condensation das aus dem Salze ausgetretene Wasser als Lösungsmittel zu erleiden hat. Es würde hierzu eine genauere Bestimmung des spec. Gewichts des Salzes $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$ und seiner wässerigen Lösungen nöthig sein. Versuche, welche die Erlangung dieser Zahlenwerthe zum Zwecke hatten, führten indessen zu keinem Resultat. Wurde das nach Loewel's Angaben bereitete 7fach gewässerte Salz mit Wasser in Berührung gebracht, so wurde es sogleich opak und ging in das 10fach gewässerte Salz über.

Bei den Sodalösungen nimmt die Differenz der berechneten gegen die beobachtete Volumveränderung mit zunehmender Concentration ab und verschwindet bei 80 pC. gänzlich. Diese Ergebnisse stimmen keineswegs mit den Angaben von Loewel, welcher in übersättigten Sodalösungen früher ein Salz $CNa_2O_3 + 7\ H_2O$ und in neuerer Zeit ein Salz $CNa_2O_3 + H_2O$ annimmt. Man sollte glauben, dafs hier in den Lösungen von höherer Concentration auch ein Salz von höherem Wassergehalt, etwa ein Salz von der Zusammensetzung der Soda, aber von gröfserer Löslichkeit, enthalten sei.

Suchen wir die bei den Glaubersalzlösungen verschiedenen Gehalts beobachteten Volumveränderungen graphisch darzustellen, indem wir, wie diefs auf S. 78 geschieht, die Procentgehalte als Abscissen, die beobachteten Volum-



vergröſserungen (für 100 CC. Lösung in Procenten ausgedrückt) als Ordinaten auftragen, so erhalten wir eine zwischen den Procentgehalten 50 und 70 fast stetig ansteigende Linie. Innerhalb dieser Grenzen ist die Zunahme der Volumvermehrung bei der Krystallisation der Zunahme der Concentration proportional, und zwar folgt dieselbe einem Gesetze, welches sich in dem Ausdruck :

$$v = 1 + 0{,}035\,(p - 60)$$

wiedergeben läſst, in welchem v die Ausdehnung und p den Procentgehalt der Lösung angiebt. Die Gröſse der Ausdehnung zwischen den erwähnten Grenzen läſst sich auch ausdrücken :

$$v = 0{,}035\,p - 1{,}1$$

und für den Procentgehalt der Lösung, berechnet aus der Gröſse der Volumvermehrung, erhalten wir hieraus den Ausdruck :

$$p = 31{,}43 + \frac{v}{0{,}035}.$$

Da theoretische Untersuchungen über übersättigte Lösungen meist mit Glaubersalzlösungen vorgenommen werden, so kann letzterer Ausdruck insofern von practischem Interesse sein, als er erlaubt, den Gehalt der Lösung annähernd zu bestimmen. Für die übrigen Theile der Curve ist innerhalb der Intervalle :

40 bis 50 pC. . . . . $v = 0{,}015\,p - 0{,}10$
70 „ 80 „ . . . . $v = 0{,}009\,p + 0{,}72$.

Daſs der Werth von v für die Procentgehalte 40 bis 50 und 70 bis 80 nicht demselben Gesetze folgt, liegt vielleicht in

dem Umstande, dafs die Lösungen innerhalb dieser Grenzen zweierlei Salze enthalten, und zwar zwischen 40 und 50 pC. $SNa_2O_4 + 10\ H_2O$ und $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$, zwischen 70 und 80 pC. $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$ und SNa_2O_4. Loewel scheint in neuerer Zeit geneigt, in jeder übersättigten Glaubersalzlösung wasserfreies Salz enthalten anzunehmen. Die beobachteten Volumveränderungen stehen hierzu aber in keinem Verhältnifs, und wir haben bereits gesehen, dafs einige Verhältnisse dafür sprechen, $SNa_2O_4 + 7\ H_2O$ in denselben anzunehmen. Es ist in dem Vorhergehenden zur Erklärung einiger Verhältnisse angenommen werden, dafs übersättigte Lösungen bei höherem Salzgehalt auch ein Salz von anderem Wassergehalt enthalten können, und es steht hiermit in Zusammenhang, dafs Uebergangslösungen existiren müssen, welche zwei Salze nach verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen enthalten. Es steht diefs ebenfalls mit Loewel's Ansichten nicht im Einklang, da die Annahme, eine Lösung sei übersättigt, sobald sie ein gewisses Salz an der Stelle des gewöhnlichen Salzes enthalte, zugleich die andere Annahme einschliefst, es sei zu gleicher Zeit kein anderes Salz in der Lösung enthalten. Abgesehen von den Verhältnissen, zu deren Erklärung wir die erste Annahme zu Hülfe gerufen haben, scheint es aber auch viel plausibeler, ein allmäliges Fortschreiten der Uebersättigung anzunehmen. — Natura non facit saltus!

Zur weiteren experimentellen Unterstützung des im Früheren Mitgetheilten habe ich noch einen anderen Weg versucht. Wenn ein Theil des Krystallwassers, aus dem Salze in das Lösungsmittel übergehend, eine Ausdehnung erleidet, so mufste eine Verminderung des wirklichen specifischen Gewichts der übersättigten Lösung gegenüber der berechneten Gröfse statthaben und die Differenz mufste mit zunehmender Uebersättigung wachsen. Eine Bestimmung des

spec. Gewichts der abgekühlten übersättigten Lösung, welche nach den bisher zu diesen Bestimmungen bei Flüssigkeiten angewandten Methoden nicht thunlich war, liefs sich mittelst der früher (diese Annalen CVII, 59) von mir angegebenen Vorrichtung leicht ausführen *).

Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten indessen zu keinem bestimmten Resultat. Wir haben schon oben gesehen, wie gering die Ausdehnung selbst in dem Falle sein würde, wenn 1 Grm. Krystallwasser sich auf sein volles Volum, 1 CC., ausdehnen würde. Diese Gröfse wird aber dadurch noch kleiner, dafs auch das Lösungsmittel eine Contraction erleidet, und der wirkliche Werth mufs für die zur Bestimmung des spec. Gewichts angewandte Menge sehr gering sein. Hierdurch mag es kommen, dafs diese Differenz durch einen kaum zu vermeidenden Versuchsfehler, welcher in entgegengesetzter Richtung wirkt, compensirt wird. Die übersättigte Lösung mufs nämlich heifs eingefüllt werden und läfst nun, beim Erkalten sich zusammenziehend, eine Flüssigkeitsschicht an den Wänden zurück, welche bei Ablesung des Volums nicht in Rechnung gebracht werden kann. Versucht man, die Länge dieser Schichte dadurch zu vermindern, dafs man weitere Röhren anwendet, so ist diese

---

*) Ich bediene mich jetzt nur noch Apparate mit arbiträrer eingeätzter Theilung. Die Röhren haben 5 bis 7^{mm} Durchmesser und sind in ein etwa 10 CC. haltendes Gefäfs mit Boden ausgeblasen. Es fällt hierdurch der als Stativ dienende Kork weg. Der Apparat ist allerdings leichter zerbrechlich, aber wenn auch das Gefäfs zerbricht, so bleibt doch das Werthvollste, die getheilte Röhre, übrig, während sie bei einem nach bestimmtem Mafs getheilten Apparat werthlos wäre. Die Calibrirung der vorläufig als nahezu gleichweit befundenen Röhre geschieht auf die bekannte Weise mittelst Quecksilber. Auch diese erfordert weniger Zeitaufwand als eine Theilung nach bestimmtem Mafs; hingegen ist man andererseits genöthigt, für jeden Apparat eine Tabelle zu berechnen.

Abhülfe doch nur problematisch, denn mit dem gröfseren Durchmesser wächst zugleich die Ungenauigkeit der Ablesung und die Unsicherheit der Meniskuscorrection. Es wäre möglich, dafs in dieser Richtung in gröfserem Mafsstabe angestellte Versuche eher zu einem Resultat führen; die mir zu Gebote stehenden Hülfsmittel erlauben mir indessen nicht, solche Versuche anzustellen.

Eine Reihe von Versuchen über die bei übersättigten Lösungen plötzlich eintretende Krystallisation (diese Annalen CVI, 111) hatten mich früher zu dem Schlusse geführt, dafs, der Ansicht von Loewel entgegen, die bei Zutritt der atmosphärischen Luft eintretende Krystallisation in vielen Fällen *nicht* durch den in der Luft enthaltenen Staub bewirkt werde. Ich habe meine Versuche in dieser Richtung fortgesetzt und dieselbe bestätigen meine früheren Erfahrungen vollkommen. Die früher mitgetheilten Versuche waren in der kälteren Jahreszeit angestellt worden, und da die Tendenz zur Krystallisation mit der Abnahme der Temperatur wächst, so mufste ich damals vorsichtig verfahren und die angegebene Vorrichtung in Anwendung bringen. Die neueren Versuche, welche während des Sommers bei einer zwischen 18 bis 24° schwankenden Temperatur angestellt sind, liefsen diese Vorrichtung entbehrlich erscheinen. Ich hatte Lösungen von 2 Theilen Glaubersalz in 1 Theil Wasser in kleinen Kochfläschchen, welche ich während 8 bis 11 Tage täglich öffnete und geringe Mengen gepulverter Substanzen, z. B. Schwefel, Braunstein, Sand, Kreide, Gyps, Mennige u. s. w. einwarf und sogleich wieder verschlofs, ohne dafs hierdurch der Eintritt der Krystallisation bewirkt worden wäre. Auch konnte direct ein Niederschlag von Baryumsulfat hervorgebracht werden. Oefters bewirkten sogar lösliche Salze, z. B. Kupfervitriol, Bittersalz, Kochsalz, Salpeter u. s. w., keine Krystallisation, während mir auch nicht ein einziger Fall vorkam,

wo ein auch noch so kleines Theilchen des in Lösung befindlichen Salzes nicht sogleich die Krystallisation eingeleitet hätte. — Sodalösungen konnte ich nie längere Zeit ohne Krystallisation aufbewahren. Hier bewirkten aber diese Substanzen in der nächsten halben Stunde nach dem Einwerfen keine Krystallisation, ein Sodakryställchen leitete dieselbe sogleich ein. Mit Bittersalzlösungen gelingen diese Versuche weniger gut. — Den früher beschriebenen Versuch, die übersättigte Lösung in einer mit Blase zugebundenen Röhre in einem feinen Strahl hervortreten zu lassen und wieder hinab zu drücken, habe ich auch mit Sodalösungen angestellt. — Eine sehr kräftige Electrolyse, bei welcher sich die spiralförmig gewundenen Enden der Electroden durch die ganze Flüssigkeit ausdehnten, bewirkte niemals Krystallisation; andererseits war an einem Multiplicator mit 30,000 Windungen, der mit der Lösung im Momente der Krystallisation in Verbindung gebracht worden, keine Ablenkung zu bemerken.

Bern, im März 1859.

Beiträge zur Kenntniſs der Amylverbindungen;

von *F. Guthrie* *).

I. *Salpetrigsaures Amyl und davon sich ableitende Substanzen.*

Wasserfreies salpetrigsaures Amyl siedet in einem Glasgefäſs mit Platindraht in Berührung bei 99°, bei 756^{mm} Baro-

*) Im Ausz. aus Chem. Soc. Qu. J. XI, 245.

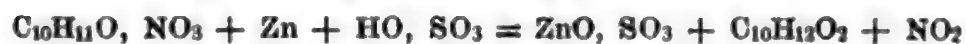
meterstand; enthält die Verbindung noch etwas Wasser, so liegt der Siedepunkt 2 bis 3^0 niedriger.

Als Lösungsmittel steht das salpetrigsaure Amyl zwischen dem Aether und dem Schwefelkohlenstoff. Es ist mit diesen Flüssigkeiten und mit Alkoholen und Aethern im Allgemeinen nach allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Benzol, Paraffin, Naphtalin und Kohlenwasserstoffen überhaupt. Es löst in reichlicher Menge Fette, Oele und fette Säuren, und greift Gutta Percha und Caoutchouc an. Schwefel und Phosphor werden von ihm nur in geringer Menge gelöst; auf Schiefsbaumwolle wirkt es nicht ein.

Das Einathmen einer kleinen Menge seines Dampfes bewirkt vorübergehend Blutandrang nach dem Hals und sehr vermehrten Herzschlag.

Der Dampf des salpetrigsauren Amyls zersetzt sich bei etwa 260^0 unter schwacher Explosion und mit blasser Flammenerscheinung.

Als zu 3 Th. Zink, 1 Th. salpetrigsaurem Amyl und 3 Th. Weingeist von 50^0 B. verdünnte Schwefelsäure langsam zugegossen wurde, bis fast alles Zink gelöst war, verflüchtigte sich mit den Alkoholdämpfen salpetrigsaures Aethyl; die Flüssigkeit in dem Zersetzungsgefäfs schied auf Zusatz von Wasser Amylalkohol ab; die wässerige Flüssigkeit enthielt neben schwefelsaurem Zink schwefelsaures Ammoniak. Guthrie nimmt an, dafs bei dieser Zersetzung zunächst zwei Vorgänge gleichzeitig stattfinden:



$$C_{10}H_{11}O, NO_3 + Zn + HO, SO_3 = ZnO, SO_3 + C_{10}H_{12}O_2 + NO_2$$

und

$$C_4H_6O_2 + C_{10}H_{11}O, NO_3 + 2\,(HO, SO_3) = HO, C_{10}H_{11}O, 2\,SO_3 + 2\,HO + C_4H_5O, NO_3,$$

dafs aber das bei dem ersteren Vorgang entstehende Stickoxyd sogleich zu Ammoniak umgewandelt und dafs die bei dem zweiten Vorgang sich bildende Amylschwefelsäure sofort wieder zersetzt werde.

Kalium wirkt auf salpetrigsaures Amyl, was die Bildung von Amylalkohol betrifft, in ähnlicher Weise ein wie Wasserstoff im Entstehungszustande.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf salpetrigsaures Amyl wird dieses unter Wärmeentwickelung und Freiwerden von Salzsäure rubinroth, dann olivengrün, dann blafsgrün gefärbt; in diesem Zeitpunkt ergab die Flüssigkeit 7,9 und 8,6 pC. Chlor, der Substitution von 1 At. Wasserstoff in 3 At. salpetrigsauren Amyls durch Chlor entsprechend. Wird die Einwirkung des Chlors fortgesetzt und durch Erwärmen auf 100° unterstützt, so bildet sich (im zerstreuten Tageslicht) ein Substitutionsproduct, welches, von freiem Chlor und Salzsäure durch Schütteln mit Quecksilber und wässerigem Ammoniak befreit, ungefähr die Zusammensetzung $C_{10}H_9Cl_2O, NO_3$ ergab (gefunden 36,53 pC. C, 5,93 H, 36,39 Cl; berechnet 32,26 pC. C, 4,84 H, 38,20 Cl) und von Guthrie als *salpetrigsaures Dichloramyl* bezeichnet wird. Diese Substanz ist eine farblose, an Ananas erinnernd riechende, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit von 1,2333 spec. Gewicht bei 12°, die sich mit Wasser nicht mischt und durch dasselbe nicht zersetzt wird, bei dem Erhitzen bei 90° in's Sieden kommt, sich aber dabei unter stetem Steigen des Siedepunktes theilweise zersetzt.

In Temperaturen bis zu dem Schmelzpunkt des Phosphors wird dieser von dem salpetrigsauren Amyl einfach aufgelöst. Bei höherer Temperatur geht aber chemische Einwirkung zwischen beiden Substanzen vor sich, darauf beruhend, dafs der Phosphor von dem im salpetrigsauren Amyl enthaltenen Sauerstoff oxydirt wird. Ist die Einwirkung einmal eingeleitet, so ist die dabei stattfindende Wärmeentwickelung bedeutend genug, sie weiter zu unterhalten; bei Anwendung von einigen Unzen salpetrigsauren Amyls steigt dabei die Temperatur zuletzt bis 121° C. Das bei der Ein-

wirkung sich entwickelnde Gas enthält Stickstoff, Stickoxyd und Stickoxydul; in dem im Anfang der Einwirkung sich entwickelnden Gas wurden 70 pC. Stickstoff, 4 pC. Stickoxyd und 26 pC. Stickoxydul gefunden, das gegen das Ende der Einwirkung sich entwickelnde Gas ist reicher an Stickoxydul. Als Rückstand bleibt bei der Einwirkung eine Flüssigkeit, die nach mehrwöchentlichem Aussetzen an die Luft (zum Zweck der Oxydation des gelösten freien Phosphors), Erhitzen auf 150°, wiederholtes Lösen des Rückständigen in Alkohol und Fällen mit Wasser, und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure eine hellbraune ölige Flüssigkeit ergab, die in Wasser unlöslich ist und durch es nicht zersetzt wird, bei 20° das spec. Gewicht 1,02 hat, aber durch Wärme in der Art ausgedehnt wird dafs das spec. Gewicht bei 70° dem des Wassers gleich ist, ohne zersetzt zu werden bis 160° erhitzt werden kann, aber bei höherer Temperatur sich schwärzt und Amylwasserstoff entwickelt. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit entsprach der Formel $C_{20}H_{23}PNO_8$ (gefunden 47,25 u. 47,86 pC. C, 9,19 u. 9,06 H, 12,08 P, 6,0 N; berechnet 47,61 pC. C, 9,12 H, 12,30 P, 5,55 N und 25,43 O); Guthrie bezeichnet dieselbe als *amylonitrophosphorige Säure.* Das Kalisalz dieser Säure läfst sich erhalten durch Behandlung derselben mit alkoholischer Kalilösung, Sättigen des überschüssigen Kali's mit Kohlensäure, Digeriren der Masse mit Alkohol, Filtriren und Eindampfen des Filtrats; im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet bildet es eine gelbliche feinkörnige, sehr zerfliefsliche, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse, aus welcher verdünnte Mineralsäuren die organische Säure in schweren Tropfen abscheiden, und die bei dem Erhitzen aufschwillt und endlich abbrennt. Durch wechselseitige Zersetzung dieses Kalisalzes mit anderen Metallsalzen werden das Kupfer-, das Baryt-, das Silber- und das Bleisalz der amylonitrophosphorigen

Säure erhalten; es scheiden sich diese als flockige, dann zu gummiartigen Massen werdende Niederschläge aus. Alle diese Salze scheinen zweibasische zu sein.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure und von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf organische Basen;

von *A. Matthiessen* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) mitgetheilt, dafs ich durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin Ammoniak erhalten habe; seitdem habe ich mehrere organische Basen mit demselben Reagens behandelt, so wie auch mit Salpetersäure und auch mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Ich will die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate hier kurz aufzählen.

I. *Einwirkung von salpetriger Säure auf Amylanilin.* — Die verdünnte Lösung von salpetersaurem Amylanilin wurde 12 Stunden lang bei 100° mit salpetriger Säure behandelt. Amylanilin (Amylamin?) und Ammoniak wurden erhalten, jedoch in zu kleinen Mengen als dafs eine quantitative Bestimmung möglich gewesen wäre.

II. *Einwirkung von Salpetersäure auf Amylanilin.* — Amylanilin wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure auf 2 Theile Wasser) gekocht, bis die Einwirkung begann, welche sofort durch Zusatz von kaltem Wasser unterbrochen

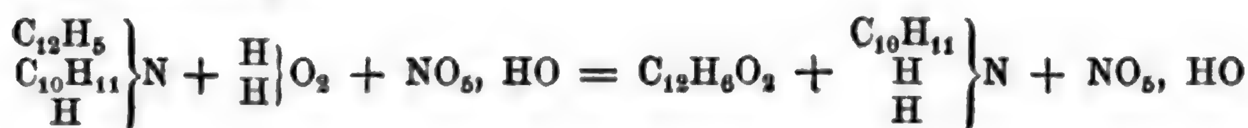
---

*) Proceedings of the London Royal Society IX, 635.

**) Diese Annalen CVIII, 212.

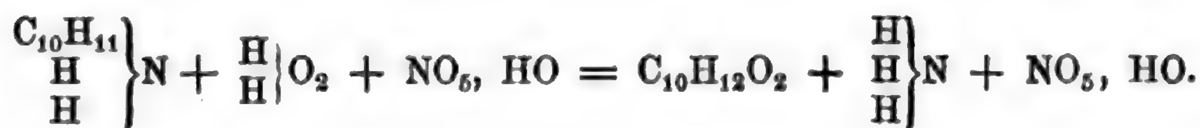
wurde. Die Lösung wurde dann von der Nitrophenassäure abfiltrirt, und nachdem Kali zugesetzt worden war, wurde die Flüssigkeit noch einmal filtrirt um das unzersetzte Amylanilin abzuscheiden. Das Filtrat wurde nun destillirt, das Destillat noch einmal *per ascensum* destillirt und mit Salzsäure zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde zuletzt mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Diese Operation wurde vier- bis fünfmal wiederholt. Ein mit der Chlorverbindung, welche in wasserfreiem Alkohol löslich und umkrystallisirt war, bereitetes Platindoppelsalz*) ergab 33,55 pC. Platin; die für den Procentgehalt des Amylamin-Platindoppelsalzes sich theoretisch berechnende Zahl ist 33,66. Das Platindoppelsalz der in absolutem Alkohol unlöslichen Chlorverbindung ergab 43,9 pC. Platin; für Ammoniumplatinchlorid berechnen sich 44,2 pC.

Die stattgefundene Einwirkung läfst sich erklären durch die Gleichungen:



$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NO_5, HO = C_{12}H_6O_2 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + NO_5, HO$$

und



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NO_5, HO = C_{10}H_{12}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + NO_5, HO.$$

Die vorhandene freie Salpetersäure verwandelt den Phenylalkohol in Nitrophenassäure und den Amylalkohol in salpetrigsaures Amyl.

III. *Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylanilin.* — Aethylanilin wurde in derselben Weise, wie für das Amylanilin angegeben, behandelt. Das Platindoppelsalz der in wasserfreiem Alkohol löslichen Chlorverbindung gab in zwei Versuchen 39,6 und 39,5 pC. Platin; für das Aethylamin-

---

*) Jedesmal wurde das Platindoppelsalz aus Wasser umkrystallisirt.

Platindoppelsalz berechnen sich 39,3 pC. Das Platindoppelsalz der in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Chlorverbindung ergab 44,0 pC. Platin, was mit dem theoretischen Platingehalt des Ammoniumplatinchlorids (44,2 pC.) übereinstimmt.

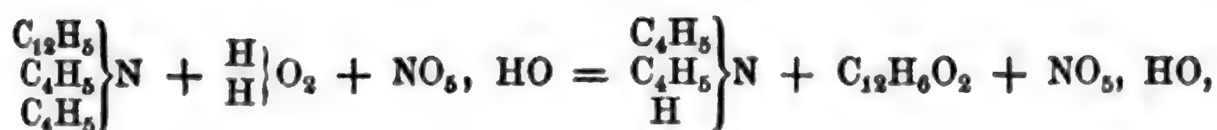
IV. *Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylanilin.* — Diäthylanilin wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure auf 4 Theile Wasser) behandelt und bis auf 54° C. erwärmt, wo die Flüssigkeit bald trübe wurde und ihre Temperatur um etwa 10° stieg. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit klar, blieb aber sehr dunkel gefärbt. Nach vollständigem Abkühlen wurde sie von der Nitrophenassäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun in derselben Weise behandelt, wie unter II angegeben wurde. Die Lösung der in wasserfreiem Alkohol löslichen Chlorverbindungen (5 bis 6 Grm. wurden von etwa 50 Grm. Diäthylanilin erhalten) wurde mit Platinchlorid fractionirt gefällt; der zuerst entstehende Niederschlag ist mit *1* bezeichnet; dann wurde eine weitere Menge Platindoppelsalz niedergeschlagen, welche nicht analysirt wurde; bei Zusatz von noch mehr Platinchlorid fiel der mit *2* und endlich bei Zusatz von überschüssigem Platinchlorid der mit *3* bezeichnete Niederschlag.

Der Platingehalt der drei Niederschläge war :

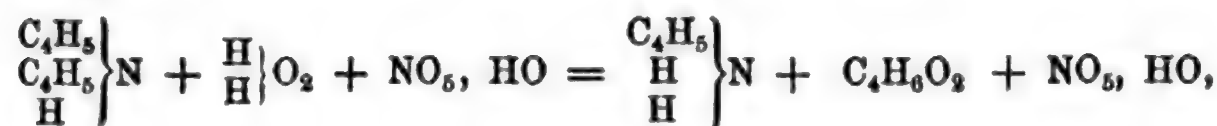
1	*2*	*3*
39,2 pC.	35,5 pC.	35,4 pC.

Für das Aethylamin - Platindoppelsalz berechnen sich 39,3 pC. und für das Diäthylamin - Platindoppelsalz 35,3 pC. Platin. Ein mit der in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Chlorverbindung bereitetes Platindoppelsalz ergab 44,2 pC. Platin, welches genau der für Ammoniumplatinchlorid sich theoretisch berechnende Platingehalt ist.

Die Einwirkung war also :

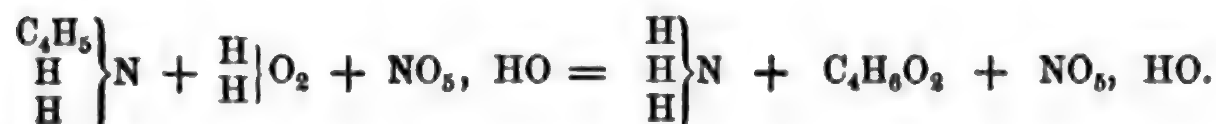


$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NO_5, HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N + C_{12}H_6O_2 + NO_5, HO,$$



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NO_5, HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C_4H_6O_2 + NO_5, HO,$$

und



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NO_5, HO = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C_4H_6O_2 + NO_5, HO.$$

Wie es bei dem Amylanilin der Fall war, wird auch hier der Phenylalkohol zu Nitrophenassäure und der Aethylalkohol zu salpetrigsaurem Aethyl umgewandelt; das Ammoniak wird in beiden Fällen theilweise oxydirt.

V. *Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Anilin.* — Anilin wurde in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 6 Theile Wasser) gelöst, und der zum Sieden erhitzten Lösung eine kleine Menge Manganhyperoxyd zugesetzt. Die Einwirkung wurde 3 bis 4 Minuten lang vor sich gehen gelassen und dann durch Abkühlen des Gefäfses in Wasser unterbrochen. Kali wurde nun zugesetzt, die Lösung filtrirt, das Filtrat destillirt und das Destillat noch einmal *per ascensum* destillirt. Das Destillat wurde nun mit Salzsäure versetzt zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen um etwa vorhandenes salzsaures Anilin zu trennen. Ein Platindoppelsalz der in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Chlorverbindung ergab 44,0 pC. Platin, dem Platingehalt des Ammoniumplatinchlorids entsprechend.

VI. *Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf Diäthylanilin.* — Diäthylanilin wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, wie unter V angegeben, behandelt, aber die Reaction nur etwa 1 Minute lang vor sich gehen gelassen. Kali wurde zugefügt, und weiter verfahren wie oben angegeben. Die Lösung der in wasser-

freiem Alkohol löslichen Chlorverbindungen wurde mit Platinchlorid so, wie unter IV angegeben, fractionirt gefällt; der Platingehalt des Niederschlages *1* betrug 37,6, der des Niederschlages *2* 35,4 pC. *1* war ein Gemenge der Platindoppelsalze von Aethylamin und Diäthylamin; die Menge des Niederschlags war, da nur wenig Aethylamin zugegen war, zu klein, als dafs derselbe gut hätte umkrystallisirt werden können. *2* war das Diäthylamin-Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz der in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Chlorverbindung ergab 44,3 pC. Platin, was mit dem theoretischen Platingehalt des Ammoniumplatinchlorids gut übereinstimmt. Weder Phenylalkohol noch Phenylverbindungen überhaupt wurden gefunden; Long erhielt, in noch nicht veröffentlichten Versuchen über die Oxydation des Phenylalkohols stets, aufser wenn er Platinschwamm anwendete, eine harzige Masse.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs bei der Einwirkung von salpetriger Säure, von Salpetersäure, von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, von übermangansaurem Kali *), von Kali **), und in einigen Fällen bei der von Säuren (Schwefel- und Salzsäure) für sich ***) auf die organischen Basen bei Gegenwart von Wasser nur letzteres in der ersten Phase der Reaction zersetzt wird; und die Thatsache, dafs die Radicale in den zusammengesetzten Ammoniaken hierbei stufenweise durch Wasserstoff ersetzt werden, läfst es als wahrscheinlich betrachten, dafs hierin ein Hülfsmittel für die Erkenntnifs der Constitution der natürlich vorkommenden organischen Basen gegeben ist.

---

*) Bei der Einwirkung desselben auf Anilin wurde Ammoniak erhalten.

**) Bei der Einwirkung auf die Amide.

***) Wie z. B. bei Asparagin, Benzamid u. a.

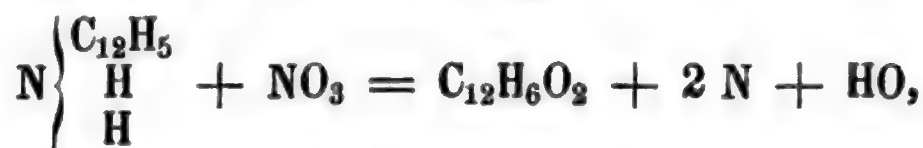
Ich bin jetzt mit Versuchen mit Narcotin beschäftigt, und hoffe bald Genaueres über die Constitution dieser Base angeben zu können.

Schliefslich will ich noch Dr. Holzmann meinen Dank für die Hülfe, die er mir bei der Ausführung der hier beschriebenen Versuche geleistet hat, aussprechen.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Imid- und Nitrylbasen;

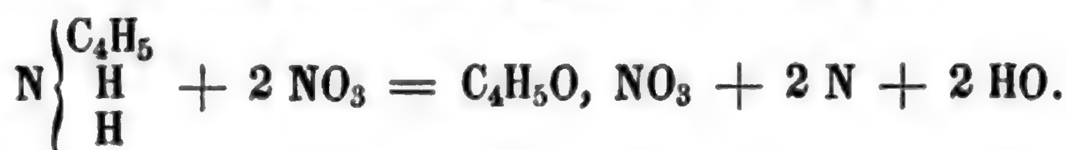
von *A. Riche**).

Die Untersuchungen von Hunt und Hofmann haben uns gelehrt, dafs die salpetrige Säure auf die flüchtigen organischen Basen einwirkt, und dafs das Anilin hierbei Phenol giebt, entsprechend der Gleichung :



$$N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + NO_3 = C_{12}H_6O_2 + 2\,N + HO,$$

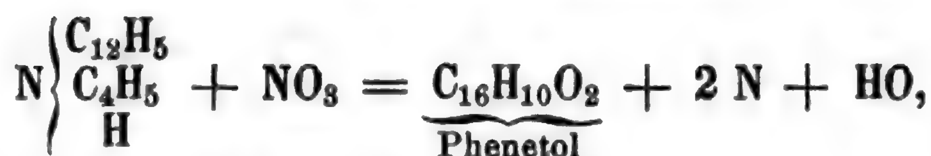
während das Aethylamin salpetrigsaures Aethyl giebt :



$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + 2\,NO_3 = C_4H_5O,\ NO_3 + 2\,N + 2\,HO.$$

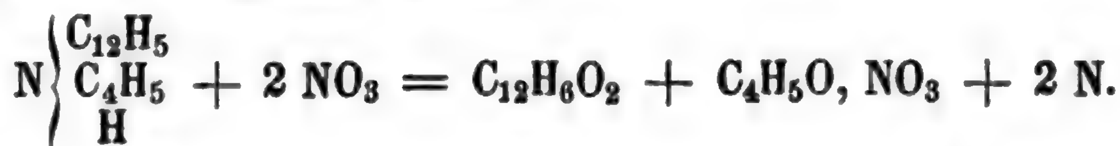
Es blieb noch übrig zu untersuchen, wie sich die s. g. Imid- und Nitrylbasen unter diesen Umständen verhalten. Zwei Möglichkeiten liefsen sich hier voraussehen : entweder bleiben die Radicale vereinigt, oder sie trennen sich von einander unter Bildung der Producte, welche sie auch, wenn einzeln vorhanden zersetzt, geben würden. So könnte beispielsweise das Aethylanilin sich zersetzen entsprechend der Gleichung :

*) Répertoire de chimie pure I, 274.



$$N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right. + NO_3 = \underbrace{C_{16}H_{10}O_2}_{\text{Phenetol}} + 2\,N + HO,$$

oder aber in folgender Weise :



$$N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right. + 2\,NO_3 = C_{12}H_6O_2 + C_4H_5O, NO_3 + 2\,N.$$

Die letztere Art der Zersetzung findet in Wirklichkeit statt.

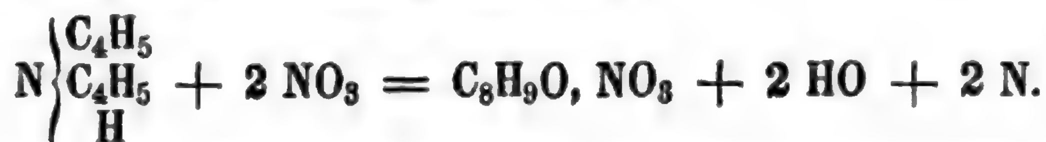
Bringt man etwas Aethylanilin in eine verschliefsbare Röhre, setzt einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu und läfst, nachdem das chlorwasserstoffsaure Salz mit Wasser verdünnt ist, allmälig unreines salpetrigsaures Kali in die Flüssigkeit fallen, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein; das Gas ist Stickgas, aber keineswegs reines, denn es riecht nach Reinette-Aepfeln und brennt mit gelblicher Flamme; gleichzeitig scheiden sich braune Oeltröpfchen aus, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit vereinigen.

Operirt man in gröfserem Mafsstab mit Anwendung eines Destillationsapparats, welcher die sich entwickelnden Producte aufzusammeln gestattet, so condensirt sich in einer angemessen kalt gehaltenen Röhre eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei der Analyse die Zusammensetzung des salpetrigsauren Aethyls ergiebt.

Die ölartige Flüssigkeit, mittelst Aether isolirt und von dem unzersetzt gebliebenen Aethylanilin mittelst Salzsäure befreit, siedet bei 188° und zeigt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Phenols.

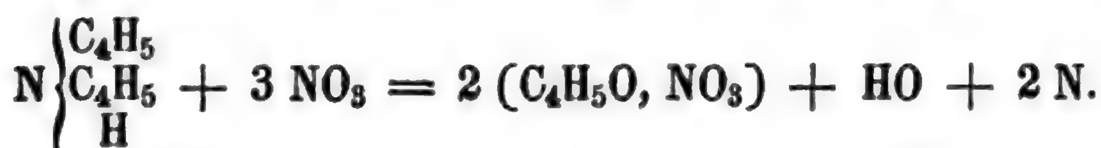
Die Reaction geht indessen nicht ganz in so einfacher Weise vor sich, wie die vorhergehende Gleichung andeutet; nach vollendeter Destillation bleibt in der Retorte ein aufgeblähter kohliger Rückstand, und andererseits entstehen durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure Nitro-Substitutionsproducte des Phenols.

Ich habe diese Versuche auch mit Diäthylamin angestellt und die Einwirkung der salpetrigen Säure in mehrfacher Weise abgeändert; ich habe keine Spur von salpetrigsaurem Butyl erhalten, wie diefs der Fall sein müfste wenn die beiden Aethylmolecule so mit einander vereinigt blieben wie es die folgende Gleichung andeutet:



$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right. + 2\,NO_3 = C_8H_9O, NO_3 + 2\,HO + 2\,N.$$

Das Diäthylamin zersetzt sich wie das Aethylamin, unter Bildung von zwei Aequivalenten salpetrigsauren Aethyls:



$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right. + 3\,NO_3 = 2\,(C_4H_5O, NO_3) + HO + 2\,N.$$

Das Diäthylanilin giebt bei Einwirkung von salpetriger Säure auch noch salpetrigsaures Aethyl und Phenol, aber diese Reaction ist nicht die einzige, welche hierbei stattfindet; man erhält nur wenig salpetrigsaures Aethyl und viel Nitrophensäure. Die Verbrennung der Elemente geht hier weiter.

Ueber die Chloride des Schwefels und deren Derivate;

von *L. Carius.*

II.

Nachdem durch die Untersuchungen, deren Resultate ich bis dahin mitgetheilt habe *), das Verhalten der nur Cl und S enthaltenden Verbindung gegen organische sauerstoffhaltige Körper festgestellt war, schien es mir noch wünschenswerth, über das Verhalten des Chlorthionyls gegen Alkohole einen sicheren Aufschlufs zu erhalten.

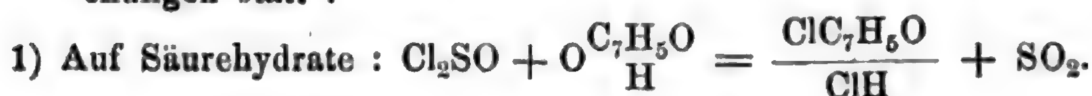
*) Diese Annalen CVI, CIX u. CX.

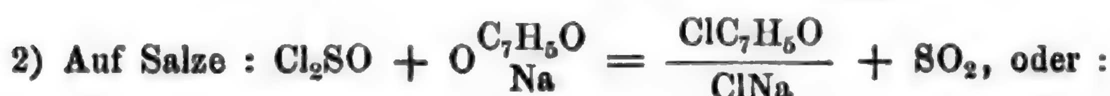
Das zu dieser Untersuchung benutzte Chlorthionyl wurde dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Phosphorsuperchlorid. Wendet man hierbei mindestens 1 Kgrm. Phosphorsuperchlorid auf einmal an, so gelingt es sehr leicht, aus der so erhaltenen grofsen Menge Flüssigkeit durch mehrmaliges Fractioniren reines Chlorthionyl zu erhalten; dabei ist jedoch die Vorsicht zu gebrauchen, dafs man einen Gehalt von Chlorwasserstoff oder überschüssiger schwefliger Säure in der zu rectificirenden Flüssigkeit sorgfältig vermeidet, indem sonst durch die im Anfange der Destillation stattfindende Gasentwicklung viel Phosphoroxychlorid mit übergeführt und nie reines Chlorthionyl erhalten wird. Ich habe so eine grofse Menge vollkommen reinen und phosphorfreien Chlorthionyls erhalten, welches ich zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen anwandte. Der gröfste Theil des Chlorthionyls bleibt aber stets in den zwischen 80 und 100° C. destillirenden Antheilen; es ist zweckmäfsig, diese bis zu neuen Darstellungen von Chlorthionyl aufzuheben; indessen kann man auch dieses Gemenge der beiden Oxychloride, worin sich durch Titrirung mit Jodflüssigkeit der aus der Zersetzung mit Wasser hervorgegangenen und verdünnten Flüssigkeit sehr rasch und leicht der Gehalt an Chlorthionyl bestimmen läfst, mit Vortheil zur Darstellung wasserfreier Säuren verwenden *).

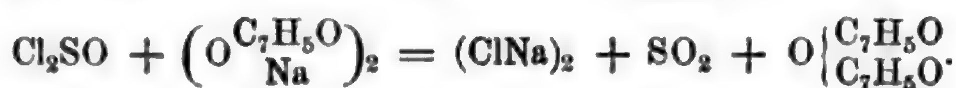
Die Einwirkung des Chlorthionyls auf sauerstoffhaltige Körper geht im Allgemeinen parallel der des Chlorphosphoryls;

---

*) Die Einwirkung des Chlorthionyls findet nach folgenden Gleichungen statt :


1) Auf Säurehydrate : $Cl_2SO + O\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix} = \frac{ClC_7H_5O}{ClH} + SO_2$.


2) Auf Salze : $Cl_2SO + O\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix} = \frac{ClC_7H_5O}{ClNa} + SO_2$, oder :


$$Cl_2SO + \left(O\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right)_2 = (ClNa)_2 + SO_2 + O\left\{\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right.$$

wo letzteres eine Einwirkung ausübt, pflegt diefs auch das Chlorthionyl zu thun, nur findet beinahe in allen Fällen die Reaction des Chlorthionyls weit heftiger statt.

Läfst man Chlorthionyl auf vollkommen wasserfreien Alkohol in der Art einwirken, dafs man in dem von mir früher beschriebenen Apparate den Alkohol tropfenweise zu dem abgekühlten Chlorthionyl fliefsen läfst, so findet sehr heftige Reaction unter Entwicklung von *reinem* Chlorwasserstoff statt.

Die Producte, welche hierbei auftreten, sind nicht verschieden, in welchem Mengenverhältnifs man auch den Alkohol und das Chlorthionyl anwenden mag. Es schien mir möglich, dafs durch Einwirkung von 1 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Chlorthionyl unter Austritt von Chlorwasserstoff das sog. chlorure éthyl-sulfureux von Gerhardt und Chancel gebildet würde; läfst man indessen die beiden Substanzen in dem genannten Verhältnifs auf einander einwirken, so erhält man bei nachheriger Destillation nur ein Gemenge von schwefligsaurem Aethyl und unzersetztem Chlorthionyl, und die über 140° C. *) destillirte Flüssigkeit ist vollkommen frei von Chlor.

Wendet man überschüssigen Alkohol an, so entwickelt sich ebenfalls reines Chlorwasserstoffgas und keine Spur schwefliger Säure, sobald der Alkohol vollkommen wasserfrei war. Zur vollständigen Beendigung der Reaction mufs allmälig so lange erhitzt werden, bis das im Halse des Kolbens befindliche Thermometer den Siedepunkt des Alkohols zeigt. Die rückständige Flüssigkeit destillirte vollständig bis 160° über; sie wurde durch Fractioniren gereinigt, und so eine nicht unbedeutende Menge reinen schwefligsauren Aethyls gewonnen. Die Resultate einer Verbrennung mit chromsaurem Blei beweisen die Reinheit des Aethers:

---

*) Das chlorure éthyl-sulfureux siedet bei 176° C.

Angewandt 0,3125.

Gefunden 0,3960 Kohlensäure und 0,2049 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_4H_{10}SO_3$
Kohlenstoff	34,54	34,77
Wasserstoff	7,28	7,24
Sauerstoff und Schwefel	—	57,99
		100,00.

Chlorthionyl wirkt noch heftiger auf *Methylalkohol* ein, als auf Aethylalkohol. Die dabei stattfindende Reaction ist zum Theil vollkommen der auf Aethylalkohol gleich, zeigt aber insofern Verschiedenheit, dafs neben der Bildung von Chlorwasserstoff und schwefligsaurem Methyl auch noch die Bildung von Chlormethyl und methylschwefliger Säure stattfindet.

Unterwirft man die durch Anwendung gleicher Anzahl Mol. Methylalkohol und Chlorthionyl erhaltene Flüssigkeit nach beendigter Reaction, wobei allmälig so weit erhitzt werden mufs, dafs das Thermometer im Halse des Kolbens 70 bis 80° C. zeigt, der Destillation, so destillirt zuerst Chlorthionyl, und wenn dieses entfernt ist, bleibt das Thermometer kaum beim Siedepunkt des schwefligsauren Methyls, 121°,5, constant, sondern fährt fort zu steigen, während sich der Rückstand schwärzt, und bei hoher Temperatur unter Aufschäumen nach Zweifach-Schwefelmethyl riechende gelbe ölige Tropfen überdestilliren und gleichzeitig schweflige Säure entweicht.

Das Destillat ging bei neuer Destillation zwischen 80 und 122° C. vollständig über; der über 100° erhaltene Theil zersetzte sich beim Schütteln mit kaltem Wasser sehr bald, und die erhaltene Lösung hinterliefs beim Abdampfen im Wasserbade keine methylschweflige Säure. Da nun das chlorure éthyl-sulfureux einen um 16° höheren Siedepunkt hat, als

das schwefligsaure Aethyl, und vom Wasser unter Bildung von äthylschwefliger Säure zerlegt wird, so glaube ich ein ähnliches Verhalten für die dem schwefligsauren Methyl correspondirende Verbindung voraussetzen zu dürfen; wonach dann auch hier ein solches Chlorür nicht gebildet wäre.

Das Gas, welches während der Reaction entweicht, ist nicht reiner Chlorwasserstoff, wie beim Aethylalkohol, sondern enthält Chlormethyl. Es brennt mit grüngesäumter Flamme, und wenn man es über Wasser auffängt und mit etwas Natronlösung schüttelt, zeigt das rückständige Gas alle Eigenschaften des reinen Chlormethyls. Ohne Zweifel hatte sich hier eben so, wie ich gleich für die Reaction mit überschüssigem Alkohol anführen werde, neben dem Chlormethyl methylschweflige Säure gebildet; es gelang indessen nicht, dieselbe in der braunen zersetzten Masse nachzuweisen.

Wendet man auf 1 Mol. Chlorthionyl 2 Mol. oder etwas mehr Methylalkohol an, so zeigen sich bei der Destillation der nach beendigter Reaction rückständigen Flüssigkeit ziemlich dieselben Erscheinungen, wie bei dem eben beschriebenen Versuche, nur destillirt im Anfange nicht Chlorthionyl, sondern der überschüssige Alkohol. Führt man die Destillation mit grofser Vorsicht aus, so gelingt es, falls man vollkommen reinen Methylalkohol angewandt hatte, eine kleine Menge schwefligsauren Methyls zu gewinnen, welches sich hier leichter rein erhalten läfst, als bei der Einwirkung von Halbchlorschwefel. Zu seiner Darstellung vermeidet man einen grofsen Ueberschufs von Alkohol, wodurch es möglich wird, es durch fractionirte Destillation zu reinigen.

Die Identität dieser so erhaltenen Flüssigkeit mit dem von mir kürzlich beschriebenen schwefligsauren Methyl ergiebt sich aus folgenden Resultaten einer Verbrennung mit chromsaurem Blei :

Angewandt 0,2145.

Gefunden 0,1738 Kohlensäure und 0,1090 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_2H_6SO_3$
Kohlenstoff	22,09	21,80
Wasserstoff	5,64	5,45
Sauerstoff und Schwefel	—	72,75
		100,00.

Der Rückstand in dem Destillationsgefäſs, von dem das schwefligsaure Methyl abdestillirt ist, ist syrupartig und braun gefärbt, selbst wenn man die Temperatur nicht über 140° steigen lieſs und vollkommen reinen Methylalkohol anwandte. Ich löste ihn in Wasser, dampfte die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, und erhitzte den gelben Rückstand so lange, bis er keine Reaction auf Chlorwasserstoff mehr gab. Durch Auflösen in Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Verdampfen des Filtrates wurden tafelförmige rhombische Krystalle eines Barytsalzes erhalten, welches alle Eigenschaften des methylschwefligsauren Baryts zeigte.

Schwefligsaures Methyl ist auffallend schwer darzustellen, was seinen Grund in einer weitergehenden Zersetzung hat, die durch die Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure angedeutet wird; auch von dem methylschwefligsauren Salz erhielt ich bei dem eben beschriebenen Versuche nur einige Decigramme.

Läſst man *Amylalkohol* auf Chlorthionyl einwirken, so sind die Erscheinungen vollkommen analog denen bei Anwendung von Aethylalkohol stattfindenden. Es bildet sich bei Anwendung von überschüssigem Chlorthionyl kein dem chlorure éthyl-sulfureux correspondirendes Chlorid, sondern nur schwefligsaures Amyl, welches aber hier stets stark braun gefärbt erhalten wird, indem, wie es scheint, das überschüssige Chlorthionyl eine Einwirkung darauf ausübt.

Wendet man wenigstens 2 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Chlorid an, so erhält man unter alleiniger Entwicklung von Chlorwasserstoff reines schwefligsaures Amyl. Wenn nach beendigter Reaction aus der Retorte so lange destillirt wird, bis das Thermometer im Dampf 150° C. zeigt, so ist der Rückstand chlorfrei; es ist zweckmäfsig, nicht weiter zu destilliren, da bei der Destillation eine bedeutende Zersetzung stattfindet, sondern die Flüssigkeit in der Retorte längere Zeit auf 150° C. etwa zu erhalten, während zugleich ein Strom trockener Kohlensäure hindurchgeleitet wird. So gelingt es, ein nur schwach gefärbtes schwefligsaures Amyl ganz frei von Amylalkohol zu erhalten. Die Analyse der so dargestellten Flüssigkeit beweist seine Identität mit dem von E. Fries und mir früher *) beschriebenen Amyläther:

Angewandt 0,2884.

Gefunden 0,5728 Kohlensäure und 0,2589 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_{10}H_{22}SO_3$
Kohlenstoff	54,16	54,05
Wasserstoff	9,97	9,91
Sauerstoff und Schwefel	—	36,04
		100,00.

Die Einwirkung des Chlorthionyls auf Alkohole läfst sich daher, gleichviel ob der Alkohol oder das Chlorid im Ueberschufs angewandt wurde, ausdrücken durch die Gleichung:

$$Cl_2SO + \left(O\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_2 = (ClH)_2 + O_2\begin{matrix}SO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Bei Methylalkohol wurde dann gleichzeitig noch eine andere Reaction beobachtet, welche sich angedeutet findet durch die Gleichung:

*) Diese Annalen CX, 1.

$$Cl_2SO + \left(O{}^{CH_3}_{H}\right)_2 = ClH + ClCH_3 + O_2{}^{SO}_{CH_3,\,H}$$ *).

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äthylschwefligsaure Salz haben Gerhardt und Chancel **) ein eigenthümliches Chlorid erhalten, welches sie mit dem Namen „chlorure éthyl-sulfureux" bezeichneten. Dieser Körper steht seinem von Gerhardt und Chancel schon nachgewiesenen Verhalten gegen Alkalien nach, womit er Chlormetall und äthylschwefligsaure Salze liefert, zu der äthylschwefligen Säure in derselben Beziehung wie das Chlorür der Aethylkohlensäure zu dieser Säure.

Dieses chlorure éthyl-sulfureux und die demselben homologen Verbindungen der Methyl- und Amyl-Gruppe ***) geben das Material zur Darstellung von Doppeläthern der schwefligen Säure, von denen ich jetzt zwei untersucht habe.

Das genannte Chlorür mischt sich mit Methylalkohol ohne sichtbare Veränderung; erhitzt man aber das Gemisch in einem zugeschmolzenen Rohre auf eine Temperatur von 110 bis 120°, so findet rasch Einwirkung statt, die hier aber complicirter ist. Oeffnet man nämlich das Rohr, so geräth die braun gewordene Flüssigkeit in heftiges Kochen, während grofse Mengen von Chlormethyl und schwefliger Säure entweichen; dagegen findet sich in dem entweichenden Gasgemisch wie in der Flüssigkeit nur wenig Chlorwasserstoff. Destillirt man die durch gelindes Erwärmen von der gröfsten Menge der Gase befreite Flüssigkeit, so geht fast Alles unter 100° C. über, und der syrupartige Rückstand verkohlt bei

---

*) Ueber diese Formel wird weiter unten die Rede sein.

**) Gerhardt und Chancel, Compt. rend. XXXV, 631.

***) Dem chlorure éthyl-sulfureux vollkommen analoge Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf methylschwefligsaures oder amylschwefligsaures Natron. Die Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt mich zur Zeit noch.

stärkerem Erhitzen, unter Ausgeben von schwefliger Säure und stinkenden Dämpfen.

Das Destillat mischt sich mit Wasser unter Abscheidung farbloser Tropfen einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit, die sich ganz verhält wie schwefligsaures Aethyl, und welche chlorfrei, also ohne Zweifel der gesuchte Doppeläther war. Die von einer neuen Darstellung stammende Flüssigkeit wurde im Destillationsgefäfs nur bis auf 145° C. erhitzt, der Rückstand mit Wasser aufgelöst und das klare gelbe Filtrat mit kohlensaurem Blei behandelt; die filtrirte chlorfreie Flüssigkeit gab nach dem Verdampfen eine schöne Krystallisation von äthylschwefligsaurem Blei, welches Salz durch seine Krystallform und übrigen Eigenschaften sehr gut characterisirt ist, so dafs ich eine Analyse für überflüssig hielt.

Bei Anwendung von Amylalkohol und dem chlorure éthylsulfureux ist der Vorgang genau analog, sobald man im zugeschmolzenen Rohr bis auf 120° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel schweflige Säure mit etwas Chlorwasserstoffgas; der Rückstand wurde mit kaltem Wasser gemischt, dieses Waschwasser rasch von den ausgeschiedenen Tropfen von schwefligsaurem Amyl-Aethyläther und Chloramyl getrennt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die filtrirte Lösung verdampft. Es blieb ein in weifsen Schüppchen krystallisirendes, in Alkohol lösliches Bleisalz zurück, von dem ich aber zu wenig erhielt, um eine Analyse damit anzustellen; da sich indessen nicht Chloräthyl, sondern nur Chloramyl gebildet hatte, so ist nicht daran zu zweifeln, dafs dieses Salz äthylschwefligsaures Blei war.

Das Resultat dieser ersten Versuche zeigt deutlich, dafs die Bildung von schwefligsauren Aethern wohl stattfindet, dafs aber gleichzeitig die dabei auftretende Chlorwasserstoffsäure mit den Alkoholen in Wechselwirkung tritt, und nun das bei der letzten Reaction gebildete Wasser eine Zersetzung des

schwefligsauren Aethers und ohne Zweifel auch des noch unveränderten chlorure éthyl-sulfureux bewirkt. Wenigstens erklärt sich durch diese Annahme die gleichzeitige Bildung der beobachteten Verbindungen.

Um die Bildung der Chlorwasserstoffsäure zu verhüten und damit die Zersetzung der schwefligsauren Aether, ist nur nöthig, anstatt der Alkohole Natriummethylat oder Natriumamylat anzuwenden, und in der That erfolgt dann die Bildung der schwefligsauren Doppeläther sehr rasch und leicht. Man löst zur Darstellung derselben Natrium in überschüssigem Methyl- oder Amylalkohol auf, und setzt zu der Lösung, die möglichst frei von Natronhydrat sein mufs, das chlorure éthyl-sulfureux in der dem angewandten Natrium entsprechenden Menge. Die Flüssigkeit erhitzt sich durch diesen Zusatz stark, und es entsteht eine Fällung von Chlornatrium; man unterwirft bei Darstellung der Methyl-Aethylverbindung der Destillation, und fängt das über 100° Uebergehende für sich auf, woraus man durch fractionirte Destillation den Aether reinigt.

Man kann die Doppeläther auch noch nach einer anderen Methode darstellen. Dieselbe Einwirkung, welche die Alkokole bei erhöhter Temperatur und Druck auf das chlorure éthyl-sulfureux ausüben, findet auch im unverschlossenen Gefäfse statt, wenn man öfters bis zum Kochen erwärmt; freilich dauert dann der Versuch sechs bis acht Tage und länger. Man verbindet den das Gemisch enthaltenden langhalsigen Kolben mit einem aufsteigenden Kühlrohr und dieses am oberen Ende mit einem Trockenrohr, und erwärmt die Flüssigkeit täglich mehrere Stunden lang zum Kochen; in dieser Weise bildet sich nur wenig Chlormethyl oder Chloramyl.

Der Methyl-Aethyläther der schwefligen Säure ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft

wie die einfachen Aether unter Wasseraufnahme schweflige Säure ausgiebt.

Des Siedepunkt des Aethers ist 140 bis 141°,5 C. *), das specifische Gewicht 1,0675 bei + 18° C., bezogen auf Wasser von 4°,1 C. als Einheit; die Dampfdichte endlich wurde nach dem Verfahren von Dumas zu 4,3045 gefunden.

Die Resultate der Analyse dieses Aethers sind folgende:

1) Verbrennung mit chromsaurem Blei:

Angewandt 0,2543.

Gefunden 0,2700 Kohlensäure und 0,1499 Wasser.

2) Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron:

Angewandt 0,3345.

Gefunden 0,6301 schwefelsaurer Baryt:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_3H_8SO_3$
Kohlenstoff	28,96	29,02
Wasserstoff	6,55	6,45
Schwefel	25,87	25,80
Sauerstoff	—	38,70
		100,00.

In seinem chemischen Verhalten ist das schwefligsaure Aethylmethyl vollständig analog dem Methyl- oder Aethyläther derselben Säure; es giebt dieselben Umsetzungen mit Wasser, Alkalien, Ammoniak und Phosphorsuperchlorid, wie diese.

Schwefligsaurer Amyl-Aethyläther wurde nach den beschriebenen Methoden dargestellt; da indessen dieser Aether analog dem schwefligsauren Amyl bei der Destillation eine geringe Zerlegung erfährt, so wird es nöthig, ihn im Strome

*) Eine genauere Bestimmung war wegen Mangel an hinreichendem Material nicht möglich. Der Barometerstand war $0^m,754$.

von Kohlensäure von dem überschüssigen Amylalkohol zu befreien. Durch dieses Erhitzen erhält der Aether meist eine schwach gelbliche Farbe.

Der schwefligsaure Amyl-Aethyläther ist eine ölige Flüssigkeit, die in allen ihren Eigenschaften dem schwefligsauren Amyl analog ist; sie destillirt zwischen 210 und 225° C., aber unter Zurücklassung von kohliger Substanz, die bei stärkerem Erhitzen stinkende Dämpfe giebt, Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Amylalkohol.

Seine Analyse gab folgende Resultate :

1) Verbrennung mit chromsaurem Blei :

Angewandt 0,2585.

Gefunden 0,4435 Kohlensäure und 0,2087 Wasser.

2) Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

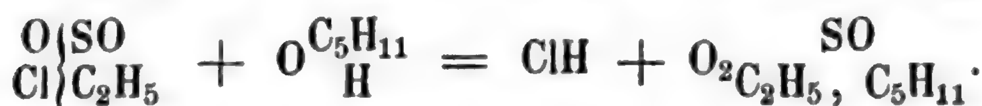
Angewandt 0,2450.

Gefunden 0,3155 schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_7H_{16}SO_3$
Kohlenstoff	46,77	46,66
Wasserstoff	8,97	8,89
Schwefel	17,68	17,77
Sauerstoff	—	26,68
		100,00.

Die Entstehungsweisen der beschriebenen Doppeläther lassen sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen :

$$\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\C_2H_5\end{matrix} + O\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix} = ClNa + O_2\begin{matrix}SO\\C_2H_5,\ C_5H_{11}\end{matrix},$$



$$\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\C_2H_5\end{matrix} + O\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix} = ClH + O_2\begin{matrix}SO\\C_2H_5,\ C_5H_{11}\end{matrix}.$$

Ich erwähne endlich noch eines Versuches, den ich anstellte, um die beschriebenen Aether zu erhalten, der aber kein sicheres Resultat lieferte. Da durch Umlegung mit

Alkalien aus den schwefligsauren Aethern die Salze der sog. Aetherunterschwefelsäuren entstehen, so sollte man erwarten, dafs durch Einwirkung von Jodiden der Alkoholradicale auf die Salze dieser Säuren auch wieder die schwefligsauren Aether entstehen. Ich stellte den Versuch mit äthylschwefligsaurem Blei an, auf welches ich im zugeschmolzenen Rohre bei einer bis zu 140° gehenden Temperatur Jodmethyl einwirken liefs. Es bildet sich schon unter 100° Jodblei und die Umsetzung findet in der vermutheten Richtung wirklich statt, aber äufserst langsam. Ich habe ein mit dem Gemisch gefülltes Rohr während zweier Tage auf eine Temperatur von 120 bis 130° erhitzt und erhielt doch nur einige Tropfen Aether, welcher noch aufserdem schwer zu reinigen ist. Als ich bei einem neuen Versuche nur wenig höher erhitzte, hatte sich ein grofser Theil der Masse völlig zersetzt in Schwefelblei, schweflige Säure und andere Producte.

Berzelius und Marcet haben zuerst durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff eine Substanz erhalten, welche Kolbe später schwefligsaures Kohlensuperchlorid nannte. Kolbe lehrte gelegentlich seiner schönen Untersuchungen *) über diesen Körper und die von ihm daraus erhaltenen sogenannten gepaarten Unterschwefelsäuren seine chemische Natur kennen. Mit Hülfe dieser Substanz, die von Gerhardt Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure genannt wurde, habe ich versucht einen Doppeläther der schwefligen Säure darzustellen, um dadurch die chemische Natur des genannten Chlorides, sowie der trichlormethylschwefligen Säure noch weiter zu prüfen.

Erhitzt man das Chlorür mit wasserfreiem Aethylalkohol, so löst es sich leicht auf, es entwickeln sich geringe Mengen

*) Kolbe, zur Kenntnifs der gepaarten Verbindungen. Diese Annalen LIV, 145.

von Chlorwasserstoff und beim Erkalten scheidet sich um so weniger von dem festen Chlorür wieder aus, je öfter man die Mischung erhitzt hatte, während sich bei jedem neuen Erhitzen eine gröfsere Menge Chlorwasserstoff entwickelt, und später auch schweflige Säure auftritt. Verfährt man in derselben Weise, wie ich oben für die Darstellung des Aethylmethyläthers unter Anwendung von Alkohol angegeben habe, so erhält man nach mehreren Tagen endlich eine Flüssigkeit, aus der durch Abkühlung kein festes Chlorid mehr abgeschieden wird, und die bei noch längerer Digestion endlich auch den Geruch nach dem Chloride ganz verliert. Diese Flüssigkeit wurde destillirt, und durch Fractioniren eine bei 77° constant siedende Flüssigkeit von einem zweiten, bei höherer Temperatur siedenden Theil getrennt.

Die bei 77° siedende Flüssigkeit roch wie Zweifach-Chlorkohlenstoff und besafs einen süfsen Geschmack; ein Tropfen auf Asbest gebracht brannte in der Gasflamme mit rufsender grüngesäumter Flamme. Die Analyse der Flüssigkeit endlich beweist noch, dafs dieselbe Zweifach-Chlorkohlenstoff, Trichlormethylchlorür ist.

Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

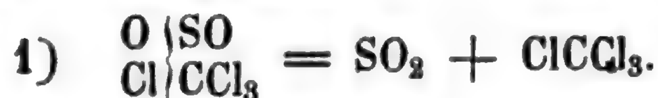
Angewandt : 0,2256.

Erhalten : 0,8305 Chlorsilber und 0,0032 metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $ClCCl_3$
Kohlenstoff	—	7,81
Chlor	91,46	92,19
		100,00.

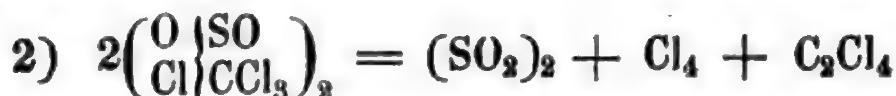
Das Auftreten dieser Substanz und der schwefligen Säure beweist, dafs ein Theil des Chlorürs einfach und ohne Theil-

nahme der Elemente des Alkohols an dieser Zerlegung, nach der folgenden Gleichung zerfiel :



$$1)\quad \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} SO \\ CCl_3 \end{matrix} = SO_2 + ClCCl_3.$$

Schon Kolbe fand, dafs das genannte Chlorür beim Hindurchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr nach der Gleichung :



$$2)\quad 2\left(\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} SO \\ CCl_3 \end{matrix}\right)_2 = (SO_2)_2 + Cl_4 + C_2Cl_4$$

zerfällt; da nun das Trichlormethylchlorür beim Glühen seines Dampfes unter Chlorabgabe in den der *Aethylgruppe* angehörenden s. g. Einfach-Chlorkohlenstoff übergeht, so halte ich für wahrscheinlich, dafs der Bildung dieses letztern Körpers beim Glühen des Dampfes von dem Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure ebenfalls dieselbe Zersetzung vorausgeht, wie beim Kochen mit Alkohol nach der Gleichung 1).

Die beschriebene Zersetzung findet in noch gröfserem Mafse statt, wenn man das Chlorür mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr erhitzt; dann aber bildet sich gleichzeitig trichlormethylschweflige Säure und Chloräthyl.

Der zweite Theil des oben genannten Destillates, von dem Alles unter 100° C. siedende getrennt war, konnte nicht weiter gereinigt werden, da er in zu kleiner Menge erhalten wurde, obgleich eine grofse Menge Chlorür verwandt war. Die Flüssigkeit roch nicht mehr nach Chlorkohlenstoff, sondern eigenthümlich reizend aber nicht unangenehm; mit einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol gab sie keine Spur Chlorkalium, aber ein in Wasser und Alkohol leichtlösliches chlorhaltiges Kaliumsalz, welches sich ganz verhielt wie trichlormethylschwefligsaures Kali; wahrscheinlich hatte sich also ein kleiner Theil des Chlorürs mit dem Alkohol zu Chlorwasserstoff und einem Doppeläther umgesetzt, dessen Formel sein wird : $O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{SO}{CCl_3}, C_2H_5$.

Mit den Aetherunterschwefelsäuren der Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$ stehen der Zusammensetzung nach in naher Beziehung die Benzolschwefelsäure, die Naphtalinschwefelsäure, oder überhaupt die Säuren, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Hydrüre der Alkoholradicale Phenyl, Toluenyl, Xylonyl u. s. w. bis jetzt allein erhalten worden sind. Sind diese Säuren wirklich analog der äthylschwefligen Säure u. s. w., so müssen ihnen neutrale Aetherarten entsprechen, welche dem schwefligsauren Aethyl correspondiren, und diesem in ihrer Entstehungsweise und ihrem chemischen Verhalten analog sind.

Um über diese Frage entscheiden zu können, habe ich das Verhalten von Chlorthionyl und das von Halbchlorschwefel gegen Phenylalkohol untersucht. Der Phenylalkohol wurde zu diesem Zweck dargestellt durch Abscheidung aus der Kaliumverbindung nach der von Laurent angegebenen Methode; er zeigte einen constanten Siedepunkt 184° und war bei + 8° C. noch fest. Chlorthionyl und Halbchlorschwefel waren von den in grofsem Mafsstabe dargestellten, wie ich sie zu den früheren Versuchen verwandt hatte.

Ein Versuch im Kleinen zeigte, dafs die Einwirkung des Chlorthionyls wie auch des Halbchlorschwefels so ungemein heftig ist, dafs es nöthig wurde, beide mit dem mehrfachen Volum einer völlig indifferenten Flüssigkeit (ich wandte wasser- und alkoholfreien Aether an) zu mengen, und dann erst mit dem Phenylalkohol zusammen zu bringen. Die Ausführung der Versuche geschah nun in derselben Weise, wie ich für den Aethylalkohol beschrieben habe.

Phenylalkohol und Chlorthionyl wirken, in dieser Weise mit Aether verdünnt, in der Kälte nur sehr langsam auf einander ein; man nimmt eine geringe Entwickelung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff wahr, und zur Beendigung der Reaction ist ein mehrtägiges Erwärmen bis

zum gelinden Sieden erforderlich. Während der ganzen Zeit entwickelt sich kein anderes Gas als schweflige Säure und Chlorwasserstoff, zugleich färbt sich der Rückstand und stellt zuletzt eine braunviolette dicke Flüssigkeit dar.

Bei einem Versuche wandte ich auf 1 Mol. Chlorthionyl 1 Mol. Phenylalkohol an, und destillirte das Product, bis bei einer Temperatur von 100° nichts mehr überging. Das Destillat bestand aus Aether gemengt mit etwas unverändertem Chlorthionyl; der Rückstand stellte eine zähe schwarze Masse dar, die beim Erkalten fast ganz fest wurde. Bei stärkerem Erhitzen stieg das Thermometer rasch auf 180° und es destillirte dann bis 260° eine gelbe rauchende Flüssigkeit über. Der jetzt bleibende Rückstand war eine pechähnliche schwarze Masse, die sich in lange Fäden ziehen liefs, beim Erkalten spröde wurde und bei noch stärkerem Erhitzen stinkende schwefelhaltige Dämpfe ausgab. Die zwischen 180 und 260° destillirte Flüssigkeit rauchte an der Luft; um sie auf das möglicherweise gebildete Chlorid der Benzolschwefelsäure *) zu prüfen, wurde sie mit einer alkoholischen Kalihydratlösung gemischt, wodurch sich reines Chlorkalium ohne andere Beimengung ausschied. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser blieb die Lösung klar; sie wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die Lösung von dem dadurch ausgeschiedenen Oel getrennt, welches nach dem Trocknen und Destilliren sich als reiner Phenylalkohol erwies und weder Chlor noch Schwefel enthielt. Die wässerige Flüssigkeit im Wasserbade verdampft und bis zur Vertreibung aller Chlorwasserstoffsäure erhitzt, gab keine Spur eines löslichen Barytsalzes.

---

*) Diese Verbindung, $ClC_6H_5SO_2$, siedet bei 254° und müfste sich also in dem bezeichneten Destillate finden.

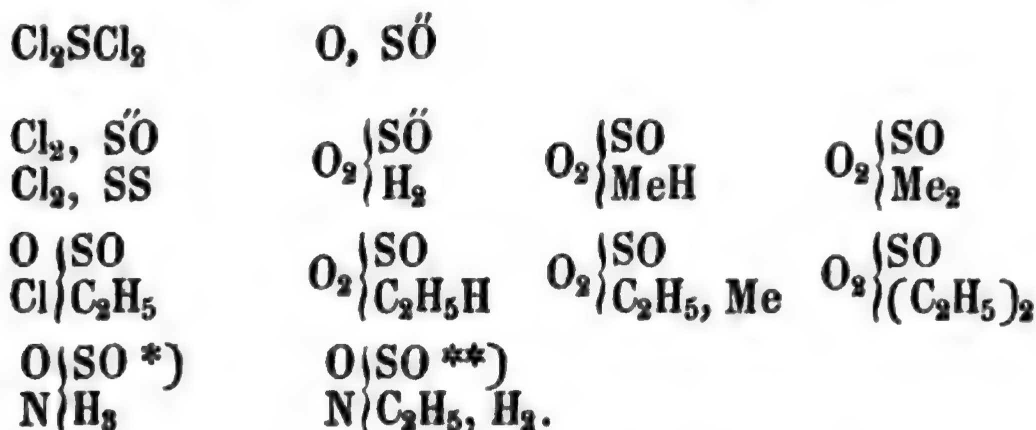
Ein zweiter Versuch wurde mit überschüssigem Phenylalkohol angestellt, und nach der Vertreibung des Aethers sowie der Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen des offenen Kolbens im Wasserbade, die Flüssigkeit ohne zu destilliren direct mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Es konnte auch hier keine Spur von benzolschwefelsaurem Salze oder einer schwefelhaltigen organischen Verbindung erhalten werden.

Endlich stellte ich noch Versuche mit Chlorschwefel und Phenylalkohol an, deren Beschreibung ich hier unterlasse, da sie kein neues Resultat lieferten. Nur habe ich noch zu bemerken, dafs weder durch Halbchlorschwefel, noch durch die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit Chlorphenyl gebildet wird, was als ein weiterer Beweis zu betrachten ist, dafs sich der Phenylalkohol und wahrscheinlich daher auch die ihm analogen Alkohole ganz anders gegen Chlorschwefel verhalten, wie Aethylalkohol u. s. w.

Fafst man die Resultate meiner Untersuchungen über die Chloride des Schwefels zusammen, so ergiebt sich für die damit im Zusammenhang stehenden Verbindungen eine rationelle Betrachtungsweise, welche sich allen bis jetzt bekannten Eigenschaften dieser Körper anschliefst, und sie zu einer Gruppe vereinigt. Man gelangt hierzu durch die einfache Annahme des Radicals SO *) für das Chlorthionyl,

*) Dieselbe Annahme dieses zweiatomigen Radicals SO ist schon von H. Schiff (diese Annalen CII, 103) gemacht worden; er nennt es sehr zweckmäfsig Thionyl, und stützt die Annahme desselben auf die Entstehungsweise des Chlorthionyls durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf schweflige Säure. Diese Annahme konnte sich damals aber nur auf das Chlorthionyl, die schweflige Säure und ihre Salze beziehen; Schiff dehnt sie noch auf einen von ihm darstellten, wahrscheinlich amidartigen Körper, und auf Rose's Sulfitammon aus, welchem er die Formel

die Aether und Säuren, welches Radical in dieser Gruppe der schwefligen Säure genau dieselbe Rolle übernimmt, wie das Radical CO in der Kohlensäuregruppe und das Radical SO_2 in der Gruppe der Schwefelsäure, und ebenso wie die beiden letzteren Radicale zweiatomig, d. h. 2 At. Wasserstoff äquivalent ist. Die folgende Zusammenstellung mag dazu dienen,* diese Ansicht noch mehr zu veranschaulichen.



Cl_2SCl_2 — $O, S\ddot{O}$

$Cl_2, S\ddot{O}$; Cl_2, SS — $O_2\left\{\begin{matrix}S\ddot{O}\\H_2\end{matrix}\right.$ — $O_2\left\{\begin{matrix}SO\\MeH\end{matrix}\right.$ — $O_2\left\{\begin{matrix}SO\\Me_2\end{matrix}\right.$

$\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ — $O_2\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_5H\end{matrix}\right.$ — $O_2\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_5, Me\end{matrix}\right.$ — $O_2\left\{\begin{matrix}SO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$

$\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO\\H_3\end{matrix}\right.$ *) — $\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_5, H_2\end{matrix}\right.$ **).

Diese Annahme ist indessen nicht zulässig für die Benzolschwefelsäure u. s. w., denn sie stützt sich wesentlich auf die Existenz und das chemische Verhalten der schwefligsauren Aether. Da nun solche Aether nicht aus Phenylalkohol und Chlorthionyl oder Halbchlorschwefel entstehen, so können diese durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe gebildeten Säuren hier auch nicht in Betracht kommen, und diefs wird wahrscheinlich selbst dann nicht geschehen können, wenn es gelingen sollte, eine Phenylverbindung darzustellen, welche dem schwefligsauren Aethyl analog zusammengesetzt wäre. Eine solche Verbindung wird man vielleicht erhalten durch Einwirkung von

---

$\left.\begin{matrix}NH_2SO\\H\end{matrix}\right\}O$ giebt; aber für beide Körper bedarf diese Annahme erst noch weiterer experimenteller Prüfung.

*) Sulfitammon von H. Rose.

**) Aufser diesem Amide der äthylschwefligen Säure habe ich bis jetzt noch zwei seiner Analogen untersucht und werde demnächst darüber Mittheilung machen.

Kaliumphenylat auf das Chlorür der Benzolschwefelsäure*), sie wird aber wahrscheinlich ein von den schwefligsauren Aethern verschiedenes chemisches Verhalten zeigen.

Bekanntlich werden Methylwasserstoff und seine Homologen nicht durch Schwefelsäure verändert, so viel mir bekannt hat man indefs nie versucht, ob Schwefelsäure bei höherer Temperatur und Druck eine Einwirkung ausübt; zu weiterer Prüfung meiner Ansicht habe ich einige Versuche hierüber angestellt.

Ich füllte ein Gemisch von gleichen Volumen wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid in kleine, bis zu $^1/_2$ Cubikcentimeter fassende Glaskugeln. Eine solche Kugel wurde in eine etwa 200 CC. fassende Medicinflasche gethan, dann der Hals der Flasche vor der Lampe ausgezogen, und mit Hülfe eines engen Gasleitungsrohres reines Methylwasserstoffgas, dargestellt durch Erhitzen von essigsaurem Kali und Kalihydrat, eingeleitet, bis das mit dem Boden aufwärts gerichtete Gefäfs ganz gefüllt und die Luft verdrängt war; alsdann wurde zugeschmolzen, und das so gefüllte Gefäfs einen Tag lang im Wasserbade erhitzt, nachdem vorher die die Schwefelsäure enthaltende Glaskugel zerschellt war.

Nach dem Erkalten zeigte sich beim Oeffnen des Gefäfses unter etwas Wasser keine Volumabnahme, und die Schwefelsäure gab mit kohlensaurem Baryt neutralisirt keine Spur eines löslichen Barytsalzes.

Dasselbe fand statt als bei einem neuen Versuch die Temperatur im Oelbade auf 150° gesteigert wurde.

Auch Aethylwasserstoff, dargestellt aus Zinkäthyl durch Zersetzung mit Wasser, Waschen und Trocknen des Gases verhielt sich bei einem in ähnlicher Weise angestellten

---

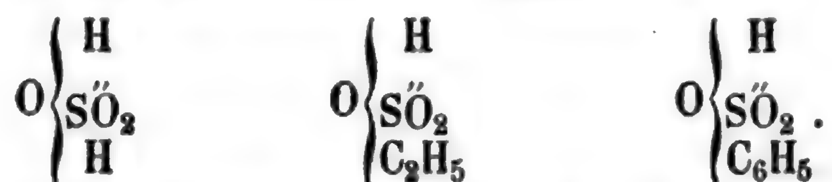
*) Ich werde diesen Versuch in nächster Zeit anstellen.

Versuche ebenso, nachdem 5 bis 6 Stunden lang auf 150° erhitzt war.

Eine weitere Verschiedenheit zwischen der Benzolschwefelsäure u. s. w. und der äthylschwefligen Säure und ihren Homologen besteht noch in der Existenz des Sulfobenzids und seiner Analogen, welchen Verbindungen correspondirende aus der Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$ nicht zu existiren scheinen.

Ueber die rationelle Betrachtungsweise der Benzolschwefelsäure, sowie des Sulfobenzids und ihrer Analogen hoffe ich durch einige neue Versuche Aufschlufs zu erhalten, womit ich noch beschäftigt bin; ich vermuthe aber, dafs die von Kekulé *) für diese Körper vorgeschlagene Betrachtungsweise hier die gröfste Wahrscheinlichkeit haben wird.

Kekulé's Ansicht über die besprochenen Körper geht dahin, in ihnen das Radical $S\ddot{O}_2$ **) anzunehmen, was durch die folgenden Formeln anschaulich gemacht wird :



$$O\left\{\begin{matrix}H\\ S\ddot{O}_2\\ H\end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix}H\\ S\ddot{O}_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right. \qquad O\left\{\begin{matrix}H\\ S\ddot{O}_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Diese Betrachtungsweise scheint mir nicht zulässig für die schwefligsauren Aether, die äthylschweflige Säure und ihre Homologen, indem diese Verbindungen durch ihre Entstehungsweise und ihr chemisches Verhalten sehr gut unterschieden sind von den analogen, sich dem Chlorsulfuryl, Cl_2, $S\ddot{O}_2$, und der Schwefelsäure anschliefsenden Verbindungen.

*) Kekulé, diese Annalen CIV, 139.

**) In einer späteren Abhandlung (Constitution und Metamorphosen u. s. w., diese Annalen CVI, 152, Anmerkung) sagt Kekulé indefs, dafs auch die Gruppe $S\ddot{O}$ unter gewissen Umständen die Rolle eines Radicals spielt, und hält diese Annahme mit seiner zuerst aufgestellten für gewissermafsen synonym.

Heidelberg, den 7. April 1859.

Ueber die Reduction des Chlorbaryums, Chlorstrontiums und Chlorcalciums durch Natrium;

von *H. Caron* *).

Bisher war es noch nicht gelungen, die Chlorverbindungen anderer Metalle von alkalischen Erden, als des Magnesiums, mittelst Natriums zu zersetzen. In folgender Weise läfst sich, wie ich gefunden habe, die Reduction dieser Metalle leicht bewirken.

Ich habe unter verschiedenen Umständen wahrgenommen, dafs die Anwesenheit eines fremdartigen Metalls in dem geschmolzenen Salze, um dessen Zersetzung es sich handelt, oft die Operation befördert, sei es in dem es die kleinsten Theilchen des reducirten Metalles sich vereinigen läfst, sei es in dem es die Einwirkung des reducirenden Metalls, nach vorgängiger Legirung mit demselben, localisirt. Auf diese Wahrnehmung gestützt bin ich zu den Resultaten gekommen, die ich hier mittheilen will.

Ich bereite zuerst Legirungen von Natrium mit verschiedenen Metallen, Blei, Zinn, Wismuth, Antimon u. a. Die Legirungen des Natriums mit diesen Metallen bilden sich im Allgemeinen leicht, aber oft unter heftiger Entwickelung von Wärme und Licht, so dafs man bei ihrer Darstellung Vorsichtsmafsregeln beobachten mufs, deren genauere Beschreibung hier sich nicht in Kürze geben läfst. Damit diese Legirungen zu weiteren Operationen gut verwendbar seien, darf man sie nicht mehr als ein Dritttheil ihres Gewichtes an Natrium enthalten lassen; doch ist dieses Zusammensetzungsverhältnifs nicht durchaus erforderlich.

*) Compt. rend. XLVIII, 440.

Um die Chlorverbindung eines der Metalle der alkalischen Erden, des Baryums, Strontiums oder Calciums, zu reduciren, schmilzt man sie in einem gewöhnlichen Tiegel und setzt, wenn die Chlorverbindung vollkommen flüssig und gut rothglühend ist, eine jener Natriumlegirungen zu. Man erhitzt noch einige Augenblicke, um dem Metall Zeit zu geben sich zu vereinigen; dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer. Es mufs, und diefs ist zu beachten, in dem Tiegel mehr von der Chlorverbindung enthalten sein, als dem Gewicht des in der Legirung angewendeten Natriums entspricht. Man erhält auf diese Weise eine Metallmasse, welche krystallinisch ist und, je nachdem ein anderes Metall mit dem Natrium legirt war, ein besonderes Ansehen hat. Diese Metallmassen enthalten, wenn richtig dargestellt, nur noch Spuren von Natrium. Ich gebe hier die Analysen einiger derselben :

	Blei u. Calcium		Antimon u. Calcium		Wismuth u. Baryum
Ca	17,10	Ca	7,60	Ba	28,00
Pb	81,10	Sb	92,40 *)	Bi	72,00 *)
Na	0,32		100,00		100,00
Si u. Sn	0,52				
Mg	0,38				
Verlust	0,58				
	100,00.				

*) Aus der Differenz.

Ich spreche hier nicht weiter über den Gehalt dieser Legirungen an Erdmetallen, da derselbe je nach der Menge des Natriums, die in Form der Natriumlegirung in Anwendung gebracht war, wechselnd ist; aber bemerken will ich, dafs über eine gewisse Grenze hinaus Natrium verloren geht, d. h. dafs man dann verhältnifsmäfsig weniger reducirtes Baryum, Strontium oder Calcium erhält, als der Menge des angewendeten Natriums entspricht.

Es lassen sich solche Legirungen der Erdmetalle auch in einer und derselben Operation, und ohne dafs man Natrium

dazu nöthig hat, erhalten. Es wird z. B. zur Darstellung einer Legirung von Zinn und Baryum hinreichen, ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natron, Kohle, Chlorbaryum und staubfein zertheiltem Zinn zu erhitzen, bis sich keine Natriumdämpfe mehr entwickeln. Der dabei stattfindende Vorgang läfst sich leicht verstehen : das kohlensaure Natron und die Kohle bilden Natrium, das sich mit dem Zinn legirt und das Chlorbaryum reducirt. Ich kann indessen die Verhältnisse, welche für die Hervorbringung der Metalllegirungen in dieser Weise am vortheilhaftesten sind, nicht genauer angeben; ich habe mich damit begnügt, die Thatsache selbst festzustellen.

Diese Metalllegirungen der Erdmetalle, mögen sie in der einen oder in der anderen Weise erhalten sein, sind wahre chemische Verbindungen, die durch Hitze nicht zersetzt werden. So verlor eine aus Wismuth und Baryum bestehende Metallmasse, in einem Kohlentiegel bis zu Nickelschmelzhitze erhitzt, nur äufserst wenig an Gewicht; nur ein kleiner Theil des Baryums war durch das Kohlenoxydgas zerstört worden, das immer in solchen Tiegeln enthalten ist.

Alle diese Legirungen oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen, wenn sie mehr als 5 pC. von dem Erdmetall enthalten, das Wasser mit Lebhaftigkeit; das andere Metall bleibt dann unangegriffen in Form eines schwarzen Staubes.

Die Legirungen von Baryum, von Strontium und von Calcium mit Antimon entwickeln in Berührung mit Wasser Wasserstoff, welches viel Antimon in chemischer Verbindung enthält; mit der Calciumlegirung entwickeltes Gas enthielt im Liter 1,768 Grm. Antimon. Das mit Wismuthlegirungen entwickelte Gas enthält keine Verbindung von Wismuth mit Wasserstoff.

Schmilzt man in einem *gut verschlossenen* Tiegel von Eisen oder Gufseisen ein Gemenge von Chlorcalcium und Natrium

in solchen Proportionen, dafs das Natrium stark überschüssig ist, und läfst man die Hitze nicht über die Verflüchtigungstemperatur des Natriums steigen, so erhält man eine Legirung von Natrium und Calcium, aus welcher sich der ganze Natriumgehalt in einem eisernen Gefäfse abdestilliren läfst; aber das Calcium bleibt dann in Form eines Schwammes zurück, auf welchen oxydirende Umstände so energisch einwirken, dafs man das Metall nicht mehr schmelzen kann ohne es fast gänzlich zu zerstören. Der das Calcium umgebende Kalk ist aufserdem ein Hindernifs dafür, dafs sich die metallischen Theilchen vereinigen. Wahrscheinlich läfst sich indessen doch der practische Theil dieses Processes so verbessern, dafs man auf diese Art reines Calcium darstellen kann.

Versuche, in entsprechender Weise Legirungen von Baryum oder Strontium mit Natrium darzustellen, ergaben kein Resultat.

Diese Untersuchungen wurden in H. Sainte-Claire Deville's Laboratorium angestellt, und Letzterer war so freundlich, mit mir die Richtigkeit der hier angegebenen Resultate zu constatiren.

Ueber ein magnetisches Chromoxyd.

Bei einer Darstellung von krystallisirtem Chromoxyd nach dem von mir*) angegebenen Verfahren durch Erhitzen des Dampfes von Chromacichlorid, die ich von Hrn. Neger vornehmen liefs, bemerkte derselbe, indem er sich zur

---

*) Pogg. Ann. XXXIII, 341.

Ablösung der Oxydrinden vom Glase zufällig eines magnetischen Messers bediente, dafs einzelne Theile dieses Oxyds stark magnetisch waren, eine Eigenschaft, die mir merkwürdig genug schien, um näher untersucht zu werden. Dafs sie nicht von einem zufälligen Eisengehalt herrühren konnte, war schon im Voraus aus der Beschaffenheit der zur Darstellung des Acichlorids angewandten Materialien anzunehmen. Indessen wurde zur Sicherheit ungefähr 1 Grm. des magnetischen Oxyds durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron zu Chromsäure oxydirt; es war aber keine Spur von Eisen zu entdecken.

Es war also sehr wahrscheinlich, dafs das magnetische Oxyd ein dem Magneteisenerz analoges Chromoxyd-Oxydul sei. Aehnliche Verbindungen sind wirklich schon aus dem Chlorür von Bunsen*) durch den electrischen Strom und von Peligot**) als leicht veränderliches Hydrat dargestellt worden. Aber keiner von ihnen erwähnt der magnetischen Eigenschaft dieser Körper.

Es war zunächst zu untersuchen, ob das magnetische Oxyd bei sehr hoher oder bei mäfsig hoher Temperatur aus dem Acichlorid entsteht. Als die Zersetzung des Dampfes in einem Porcellanrohr bei Weifsglühhitze vorgenommen wurde, bildete sich nur ganz unmagnetisches, schön krystallisirtes Oxyd. Es wurde daher die Zersetzung in einem Glasrohr versucht, in der Art, dafs es mit glühenden Kohlen umgeben, aber nicht bis zum Glühen erhitzt wurde. Es zeigte sich hierbei, dafs die Zersetzung des Acichlorids noch weit unter der Glühhitze erfolgt und dafs das so gebildete Oxyd stark vom Magnet angezogen wird; nur einzelne, offenbar zu stark erhitzte Theile folgten ihm nicht.

---

*) Pogg. Ann. XLI, 619.

**) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 27.

Das magnetische Oxyd bildet unkrystallinische, schwarze, auf der Innenseite matte, auf der Glasfläche glänzende, leicht ablösbare Rinden, im Bruche ganz ähnlich dem Eisen-Glühspahn. Es giebt beim Zerreiben ein schwarzes Pulver und ist in sehr dünnen Lagen auf dem Glase mit brauner Farbe durchscheinend, während das krystallisirte unmagnetische Oxyd bekanntlich ein grünes Pulver giebt und in sehr dünnen Lagen grün durchscheinend ist. Es wird lebhaft vom Magnet angezogen und ganze Rinden zeigen selbst schwache Polarität. Beim Glühen an der Luft wird es ohne Feuererscheinung grünlich und verliert die magnetische Eigenschaft. Beim Glühen in luftfreiem trockenem Chlorgas giebt es ein wenig Acichlorid und wird ebenfalls unmagnetisch.

Wenn dieses Oxyd $CrO + Cr^2O^3$ ist, so müssen 100 Gewichtstheile beim Glühen an der Luft 103,5 Th. Chromoxyd geben, also um 3,5 Th. an Gewicht zunehmen. Die Versuche aber zeigten sogleich, dafs es im Gegentheil dabei ungefähr eben so viel oder mehr an Gewicht verliert. Bei einem Versuch verlor es 5,4 pC. an Gewicht. Aber dieses Oxyd enthielt noch eine kleine Menge durch Wasser ausziehbare Chromsäure eingemengt. Es wurde daher eine andere Portion zerrieben mit Ammoniak behandelt und gewaschen. 1,357 Grm. von diesem Oxyd wurden über der grofsen Spirituslampe in einer Glaskugel in einem Strom von luftfreiem, wohl getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt. So wie es nahe zum Glühen kam, fing es an zu erglühen und Wasser zu bilden. Nachdem dieses ganz aufgehört hatte und das Oxyd im Gasstrom erkaltet war, wog es 1,308. Es hatte also 3,5 pC. Sauerstoff verloren. Es war grünlich und ganz unmagnetisch geworden. Beim nachherigen Glühen an der Luft änderte es sein Gewicht nicht. Das gebildete Wasser war farblos und zeigte keine Spur von saurer Reaction.

Hieraus folgt, dafs das magnetische Oxyd nicht reines Oxydoxydul sein kann, aber aus seiner magnetischen Eigenschaft läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs es diese Verbindung als wesentlichen Bestandtheil enthält, gemengt oder verbunden mit einem höheren Oxyd. Dieses höhere Oxyd ist wahrscheinlich das schwarzbraune Chrombioxyd, CrO^2, welches bekanntlich auch als chromsaures Chromoxyd, $Cr^2O^3 + CrO^3$, betrachtet werden kann. Nimmt man an, dafs das magnetische Oxyd eine Verbindung sei von $(CrO + Cr^2O^3) + (Cr^2O^3 + CrO^3)$, so müfste es beim Glühen 1 Atom Sauerstoff oder 3,33 pC. an Gewicht verlieren, was mit dem Versuch im Wasserstoffgas nahe übereinstimmt. Indessen ist es wahrscheinlicher, zu vermuthen, dafs es das braune Chromoxyd nur beigemengt enthält, und zwar, je nach der Temperatur, bei der es entstand, in variirenden Quantitäten. Auch wird es kaum zu vermeiden sein, dafs es nicht freies Oxyd, Cr^2O^3, beigemengt enthalte von den Stellen der Röhre, wo die Temperatur zu hoch wurde. Ein Versuch, dasselbe dadurch rein zu erhalten, dafs der Acichloriddampf durch ein Glasrohr geleitet wurde, welches im Oelbad bis gegen 300° erhitzt war, zeigte, dafs bei dieser Temperatur noch keine Zersetzung stattfindet. Viele andere Versuche, aus dem Acichlorid das magnetische Oxyd auf anderen Wegen hervorzubringen, entsprachen nicht der Erwartung.

Da in dem magnetischen Eisenoxydoxydul das Metall das magnetischste unter allen Elementen ist, so könnte man hieraus rückwärts schliefsen, dafs auch das Metall in dem magnetischen Chromoxydoxydul zu den stärker magnetischen Körpern gehören werde. Allein diefs ist nicht der Fall; das metallische Chrom ist, im gewöhnlichen Sinn genommen und auf gewöhnliche Weise geprüft, nicht magnetisch, es lenkt nicht im Geringsten die Magnetnadel ab. Das zu dem Ver-

suche angewandte Chrom war theils durch Kohle im Gebläsefeuer aus Oxyd dargestellt, aber nur zusammengesintert, theils durch den electrischen Strom aus Chromsäure und Chromchlorid reducirt. Bei dem geringsten Eisengehalt in der Lösung des letzteren bekam aber das reducirte Chrom die Eigenschaft, die Nadel abzulenken. Es verdient in der That alle Beachtung, dafs weder das Eisenoxydul noch das Eisenoxyd für sich magnetisch sind, aber die magnetische Eigenschaft des in ihnen enthaltenen Metalles erlangen, sobald sie zu gleichen Aequivalenten mit einander in Verbindung treten. Noch auffallender mufs diefs bei dem Chrom erscheinen, insofern dieses für sich nicht magnetisch ist.

W.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aether;

von *A. Lieben* *).

In einer vor einiger Zeit mitgetheilten Untersuchung **) beschrieb ich einen Körper, welcher durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd erhalten wurde und dessen Zusammensetzung durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$ ausgedrückt ist. Berücksichtigt man die Zusammensetzung und alle Eigenschaften dieses Körpers, den ich als *Aethyliden-Oxychlorür* bezeichnet habe, so ist man versucht, ihn als Aether zu betrachten, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind. Da ein gechlorter Aether von dieser

*) Compt. rend. XLVIII, 647.

**) Diese Annalen CVI, 336. *D. R.*

Zusammensetzung noch nicht durch directe Einwirkung des Chlors auf Aether hervorgebracht war, so habe ich in Wurtz' Laboratorium einige Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob der einfach-gechlorte Aether sich in dieser Weise bilden kann und ob er mit dem Aethyliden-Oxychlorür identisch ist.

Ich liefs einen Strom von wasserfreiem Chlorgas durch gut abgekühlten wasserfreien Aether streichen, bis das Gas auf die Flüssigkeit auch bei 20 bis 30° keine Einwirkung mehr auszuüben schien. Als ich die Flüssigkeit dann der Destillation unterwarf, bei welcher die erstere nur wenig zersetzt wird, und das bei 140 bis 147° Uebergehende besonders aufsammelte, erhielt ich ein Product, welches bei der Analyse die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$ ergab :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	33,57	33,58
Wasserstoff	5,59	5,86
Chlor	49,65	49,36,

d. h. die Zusammensetzung eines Aethers, welcher 2 Aeq. Chlor an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff im gewöhnlichen Aether enthält, und der als *einfach-gechlorter Aether* zu bezeichnen ist, wenn man die Formel des Aethers C_4H_5O schreibt.

Die theilweise Zersetzung, welche dieser Körper beim Erhitzen erleidet, verhinderte mich, die Dampfdichte desselben zu bestimmen. Der einfach-gechlorte Aether ist eine farblose klare Flüssigkeit, von stechendem Geruch; er brennt mit heller grün-gesäumter Flamme. Gegen Lackmuspapier reagirt er neutral, aber der auf das blaue Papier gemachte Fleck wird an der Luft sehr rasch roth. Sein spec. Gewicht ist 1,174 bei 23°. Es ist mit d'Arcet's Chlorätheral (welches sich bei der Einwirkung von Chlor auf

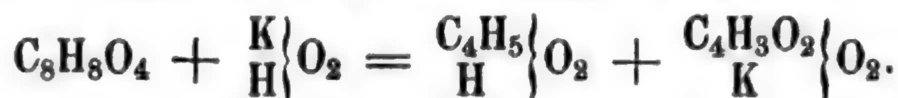
rohes ölbildendes Gas bildet) und mit dem Aethyliden-Oxychlorür isomer. Es ist von dem letzteren, mit welchem es übrigens viele Aehnlichkeit hat, verschieden durch das spec. Gewicht und namentlich durch den höher liegenden Siedepunkt. Ich erinnere noch daran, dafs das Aethyliden-Oxychlorür sich destilliren läfst, ohne sich zu färben.

Der einfach-gechlorte Aether scheint der einzige Körper zu sein, welcher sich unter den angegebenen Umständen bei der Einwirkung von Chlor auf reinen Aether bildet, wenn nicht etwa gleichzeitig sehr kleine Mengen von Malaguti's gechlortem Aether $C_4H_3Cl_2O$ entstehen. Alles, was bei der Destillation des rohen Products unter 140° übergeht, ist ein Gemisch von einfach-gechlortem Aether und gewöhnlichem Aether.

Es liefse sich vermuthen, dafs der einfach-gechlorte Aether sich mit Wasser unter Bildung von Aldehyd zersetze. Ich habe diese Frage untersucht; aber das Wasser, welches schon bei gewöhnlicher und energischer noch bei etwas erhöhter Temperatur einwirkt, bringt dabei eine vom Aldehyd verschiedene, obgleich auch das Silberoxyd reducirende, Substanz hervor. Die Zersetzung geht indessen nur unvollständig vor sich, was mich daran gehindert hat, das neue Product zu isoliren. Um die Einwirkung des Wassers vollständig sein zu lassen, mufste ich wässerige Kalilösung anwenden. Diese wirkt sowohl auf den einfach-gechlorten Aether selbst, als auch auf das durch Behandeln desselben mit Wasser erhaltene Product sehr heftig ein; die Masse schwärzt sich, Krystalle von Chlorkalium scheiden sich ab und etwas von einem harzartigen Körper wird gebildet. Bei der Destillation erhält man dann als flüchtiges Product Alkohol, und in dem Rückstand habe ich die Anwesenheit von Essigsäure nachgewiesen.

Es geht hieraus hervor, dafs Wasser und wässeriges Kali auf den einfach-gechlorten Aether in verschiedener Weise einwirken. Wasser läfst einen Silberoxyd reducirenden und vermuthlich mit dem Aldehyd isomeren Körper entstehen; bei Einwirkung von Kali spaltet sich dieser Körper zu Alkohol und Essigsäure, in ähnlicher Weise wie der Benzoylwasserstoff durch alkoholische Kalilösung zu Benzylalkohol und Benzoësäure gespalten wird. Diese Vorgänge würden sich ausdrücken lassen durch die Gleichungen:

$$C_8H_8Cl_2O_2 + 2\,HO = C_8H_8O_4 + 2\,HCl;$$



$$C_8H_8O_4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2.$$

Eisenoxyd als Mittel zur Verbrennung oder Einäscherung organischer Substanzen;

von Dr. *Graeger*.

Bekanntlich setzen manche Substanzen organischen Ursprungs der vollständigen Verbrennung und Einäscherung nicht geringe Schwierigkeiten entgegen. Die Mittel sie zu überwinden bedingen nicht selten eine gewisse Ungenauigkeit in den Resultaten, und haben eben so oft einen Verlust an dem einen oder andern Bestandtheile der erzeugten Asche zur Folge, so dafs deren spätere chemische Untersuchung ein nichts weniger als getreues Bild von den relativen Verhältnissen der in der lebenden Pflanze oder deren Theilen vor der Verkohlung oder Einäscherung enthaltenen anorganischen Bestandtheilen darbietet. In Anwendung der bisher befolgten Methode habe ich bei der Aschenbereitung nur dann ziemlich

gut übereinstimmende Resultate erhalten, so lange ich dieselbe oder doch annähernd dieselbe Menge der organischen Substanz einzuäschern versuchte. Wenn hierin Andere auch glücklicher gewesen sein mögen, so läſst sich doch nicht in Abrede stellen, daſs die schwer einzuäschernden Substanzen stets einen groſsen Aufwand von Zeit bedingen.

Ich war mit der Untersuchung eines Roggenmehles beauftragt worden, von welchem behauptet wurde, es sei in der Absicht, nicht sowohl einen Betrug zu verüben, sondern in der, meiner Ansicht nach noch weit unsittlicheren, dasselbe für den Besitzer unbrauchbar zu machen, mit einer gewissen aber nur kleinen Menge Sand oder Lehm vermengt worden, und in der That knirschte das daraus gebackene Brod so stark zwischen den Zähnen, daſs dieses keine Käufer gefunden haben würde. Es handelte sich um den bestimmten Nachweis, daſs das fragliche Roggenmehl mehr anorganische Stoffe enthalte, als anderes unverfälschtes Mehl. Mittelst der Einäscherung war es, eben wegen der kleinen Menge des zugesetzten Lehmes, nicht möglich den Beweis zu liefern; verschiedene Mengen Mehl angewendet gaben, wie bereits oben bemerkt, so abweichende Resultate, daſs von irgend einer Sicherheit nicht die Rede sein konnte; gleichwohl stand fest, daſs das Falsum begangen worden war.

Unter diesen Verhältnissen schien es mir gerechtfertigt, nach einer andern und bessern Einäscherungsmethode zu suchen. Da die Einäscherung der Körner oder des Mehls aus Cerealien nur darum so schwierig von statten geht, weil die schmelzenden phosphorsauren Salze die noch vorhandene Kohle gegen eine weitere Einwirkung des Sauerstoffs schützen, so suchte ich diesem Umstande dadurch zu begegnen, daſs ich das sehr vorsichtig verbrannte, eigentlich nur geröstete Mehl auf das Innigste mit

solchen Substanzen mengte, welche im weiteren Verlauf des Glühens keine Aenderung erlitten. Unter den hierzu verwendeten Substanzen befand sich auch Eisenoxyd, und ich war in der That im höchsten Grade überrascht, mit diesem sich die Einäscherung so leicht einleiten und vollenden zu sehen.

Das Eisenoxyd wirkt hierbei nicht allein mechanisch, indem es das Zusammensintern der Asche verhindert; es wirkt auch chemisch durch Abgabe eines Theils seines Sauerstoffs an die Kohle; aber gleichzeitig nimmt es für diesen an die Kohle abgegebenen Sauerstoff wieder Sauerstoff aus der Luft auf. Und dieser Austausch setzt sich so lange fort, bis der letzte Antheil Kohle verbrannt ist; nach Beendigung der Verbrennung bleibt nur Eisenoxyd, ohne alles Eisenoxydul, zurück. Es ist an sich eine äufserst interessante Thatsache, dafs unter diesen Umständen das Eisenoxyd so leicht Sauerstoff abgiebt und wieder aufnimmt; es steht in dieser Beziehung, so viel ich weifs, allein da in seiner Art.

Das bei seiner Anwendung behufs der Einäscherung befolgte Verfahren ist im Allgemeinen folgendes. Die zu verbrennende Substanz wird vorher sehr vorsichtig so weit verkohlt oder geröstet, dafs sie sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben läfst, mit etwa 10 bis 20 pC. (genau gewogen) frisch geglühten Eisenoxyds auf das Innigste gemengt und das Ganze in einer flachen Platinschale mittelst einer kleinen Spirituslampe erhitzt, bis es ins Glühen geräth. Man kann alsdann die Lampe eine zeitlang entfernen, ohne dafs die Verbrennung aufhörte; erst gegen Ende derselben unterstützt man sie wieder durch Untersetzen der Spirituslampe. Die Einäscherung ist beendet, sobald man keine Fünkchen glühender Kohle mehr wahrnimmt. Der ganze Verlauf ist ein sehr ruhiger und von einem Verlust dabei nicht die

Rede. Das Mehrgewicht gegen das angewendete Eisenoxyd ist das Gewicht der Asche von dem verbrannten Körper. Im Besitz einer hinreichend empfindlichen Wage kann man mit den kleinsten Mengen operiren; die Resultate sind, wie ich aus ihrer Uebereinstimmung glaube schliefsen zu dürfen, äufserst genau, und werden in der kürzesten Zeit gewonnen.

In wie weit das angewendete Eisenoxyd bei solchen zu einer Analyse bestimmten Aschen störend sein kann, lasse ich dahin gestellt; übrigens dürfte diefs nur bei den Aschen der Fall sein, die nur wenig Eisen enthalten. Dann wird es besser sein, dieses Eisen in einer ohne Eisenoxyd dargestellten Asche für sich zu bestimmen. Benutzt man, wie ich es immer gethan habe, zum Einäschern das aus oxalsaurem Eisenoxydul erhaltene Eisenoxyd, so löst es sich bei Digestion mit concentrirter Salzsäure immer vollständig auf, so dafs durch etwa zurückbleibendes Eisenoxyd der sonstige Gang der Analyse in keinerlei Weise gestört wird.

Ueber das riechende Princip in den Blüthen der Magnolia fuscata Andrews.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Göppert an F. W.)

Bekanntlich verdanken mehrere Früchte, wie Melonen, Ananas (so viel ich wenigstens weifs), ihren eigenthümlichen, schwach ätherartigen Geruch valeriansaurem Amyloxyd, der jedoch in keiner mir bekannten Pflanze oder Pflanzentheil so eminent hervortritt, wie in den dunkel braunroth gefärbten Blüthen der Magnolia fuscata Andrews

aus China, die seit einigen Jahren in unseren botanischen Gärten keine Seltenheit mehr ist. Die ganz frische noch nicht geöffnete Blüthe riecht weniger stark, als die völlig aufgeblühte und namentlich vom Stamm entfernte, deren einzeln abgefallene Blumenblätter in geringer Zahl zu 3 bis 4 im Stande sind, länger als 24 Stunden hindurch ein mäfsig grofses Zimmer mit einem dem Essigäther täuschend ähnlichen Geruch zu erfüllen. Leider stehen uns hier nicht eine so grofse Zahl von Blüthen zu Gebot, um diefs jedenfalls wohl sehr merkwürdige Vorkommen näher untersuchen zu können, wozu sich die Herren Collegen Löwig und Duflos gern hätten bereit finden lassen; ich meine aber, dafs sich Ihnen in Ihrem reichen botanischen Garten dazu Gelegenheit bieten dürfte, und beeile mich daher, Ihnen diese Notiz mitzutheilen, da die Pflanze gegenwärtig noch im Blühen begriffen ist. Eine Blüthe in Wachspapier, die erst im ersten Stadium der Geruchsentwickelung sich befindet, lege ich bei; vielleicht gelangt sie noch frisch zu Ihnen.

Ueber die Einwirkung des salpetersauren Aethyls auf Jodkalium;

nach *E. Juncadella* *).

Erhitzt man gleiche Aequivalente Jodkalium und salpeters. Aethyl mit einem gleichen Volum Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, so tritt Einwirkung ein; unter den Producten fanden sich Jod, etwas gewöhnlicher Aether und Jodäthyl. Nach Juncadella ist das Wesentliche des Vorgangs Umsetzung von C_4H_5O, NO_5 und KJ zu KO, NO_5 und C_4H_5J; durch die Einwirkung des Jodäthyls auf Alkohol unter diesen Umständen bilde sich etwas Aether, und auch das Freiwerden von Jod und gasförmiger Producte beruhe auf secundären Zersetzungen.

*) Im Ausz. aus Compt. rend. XLVIII, 345.

Ausgegeben den 9. Juli 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXI. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

28. Notiz über den gechlorten Essigäther;

von *T. Schillerup* aus Kopenhagen.

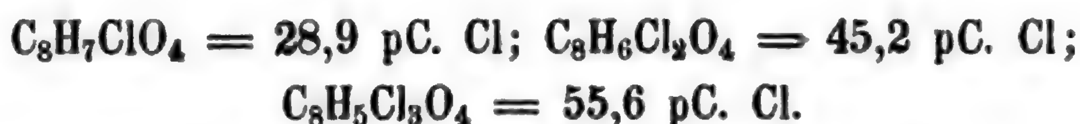
Durch Essigäther, dessen Siedepunkt 74° war, leitete ich im Schatten anhaltend trockenes Chlorgas; als keine Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur mehr stattfand, wurde die Retorte mit dem Aether in ein Wasserbad getaucht und dieses sehr langsam bis zum Sieden erwärmt. Das Einleiten des Chlors wurde unterbrochen, sobald bei 100° das Gas unabsorbirt entwich, und dann der gechlorte Essigäther der fractionirten Destillation unterworfen.

In diesem Punkte weichen meine Beobachtungen von den Angaben Malaguti's und Leblanc's ab, welche vom Bichloressigäther angeben, dafs er nicht unzersetzt destillire. Das von mir gewonnene Product — zum gröfsten Theil aus Bichloressigäther bestehend — liefs mir bei der ersten De-

stillation einen geringen braunen Rückstand, das vollkommen wasserhelle Destillat konnte dann aber mehr als 50mal ohne Veränderung destillirt werden.

Bei diesen fractionirten Destillationen war kein Product von constantem Siedepunkt zu bekommen. Der Grund lag nicht etwa an einer zu geringen Menge des Materials, denn ich hatte mehr als $2^1/_2$ Kilogrm. Essigäther in Arbeit genommen, auch nicht an zu frühem Unterbrechen der Destillationen, denn diese Operation wurde 14 Tage durchgeführt. Die Flüssigkeit, welche vielleicht zwischen 115° und 120° aufgesammelt war, ging bei nochmaliger Destillation zwischen 95° und 130° über, ohne dafs irgendwo durch langsameres Steigen des Thermometers ein constanter Siedepunkt angezeigt wäre; es gelang durchaus nicht, ein Product zu gewinnen, das nur innerhalb 10 Graden vollständig überdestillirte.

In dem Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der spec. Gewichte und Chlorgehalte mehrerer Flüssigkeiten, die bei verschiedenen Siedepunkten übergegangen waren, und stelle zur Vergleichung die berechneten Chlormengen der niedrigsten Chlorsubstitutionsproducte des Essigäthers voran :



$$C_8H_7ClO_4 = 28,9 \text{ pC. Cl}; \; C_8H_6Cl_2O_4 = 45,2 \text{ pC. Cl};$$
$$C_8H_5Cl_3O_4 = 55,6 \text{ pC. Cl}.$$

Siedepunkt	spec. Gewicht	Chlorgehalt
100 bis 105°	1,20 bei 13°	33,4
105 „ 110°	1,26 „ 12°	37,8
110 „ 115°	1,29 „ 14°	40,8.

Das zwischen 110 und 115° aufgefangene Product ging bei nochmaliger Destillation zwischen 100 und 120° über und wurde in vier Portionen aufgefangen :

Siedepunkt	spec. Gewicht	Chlorgehalt
100 bis 105°	1,25 bei 11°	37,05
105 „ 110°	1,28 „ 12°	nicht bestimmt
110 „ 115°	1,30 „ 11°,5	nicht bestimmt
115 „ 120°	1,31 „ 11°,5	43,6.

Die bei der ersten Destillation des gechlorten Essigäthers über 120° destillirende Flüssigkeit wurde durch fractionirte Destillation in die folgenden Producte zerlegt :

Siedepunkt	spec. Gewicht	Chlorgehalt
100 bis 110°	1,30 bei 10°	40,6
110 „ 120°	1,33 „ 10°	46,8
120 „ 125°	1,34 „ 11°	43,8 (?)
125 „ 130°	1,33 „ 12°	48,6
130 „ 140°	1,32 „ 13°	50,6.

Aus dem über 140° siedenden Product wurde noch eine zwischen 175 und 185° siedende Flüssigkeit abgeschieden, auf welche ich unten zurückkommen werde.

Ich glaube, dafs die zwischen 100 und 140° siedenden Flüssigkeiten Gemenge der ersten drei Chlorsubstitutionsproducte des Essigäthers sind, deren Trennung durch fractionirte Destillation nicht zu erreichen ist. Dieses Gemenge ist wasserhell, etwas dickflüssig und riecht pfeffermünzartig. Wird es mit einem Brei von Barythydrat und Barytwasser gemischt, so färbt es sich unter Erwärmung gelb, und unterstützt man die Einwirkung durch Eintauchen des Gefäfses in ein Wasserbad, so tritt vollständige Zersetzung ein. Es geht dann bei der Destillation Chloroform über, gemengt mit Essigäther, wenn die niedrigsten Chlorsubstitutionsproducte zersetzt werden, und es bleibt eine braune Flüssigkeit, in welcher Chlorbaryum, ameisensaurer Baryt und in grofser Menge eine schwarze theerartige Substanz, welche ich nicht in einen zur Untersuchung geeigneten Zustand bringen konnte, enthalten sind. Das Chloroform im Destillat wurde

am Geruch, Siedepunkt und durch die Analyse erkannt; die aus dem Rückstande gewonnene Ameisensäure (wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theils des Chloroforms entstanden) wurde in das Bleisalz und Barytsalz übergeführt, welche bei der Analyse die den Formeln entsprechenden Zahlen lieferten.

Es ist endlich noch das Product des mit Chlor behandelten Essigäthers zu erwähnen, welches zwischen 175° und 185° siedete. Dieses war ein Gemenge von Bichloracetal und Trichloracetal und verdankt seine Entstehung sicher einer Verunreinigung des Essigäthers mit Weingeist (vgl. Lieben, Ann. ch. phys. [3] LII, 313; diese Ann. CIV, 114). — Durch fractionirte Destillation wurde es in mehrere Portionen zerlegt, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten :

Siedep.	175 bis 177°	177 bis 180°	180°	183°
C	35,2	36,9	36,7	37,4
H	4,2	4,0	5,3	4,5
Cl	41,4	42,4	41,0	42,6.

Die Rechnung verlangt :

Bichloracetal $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$			Trichloracetal $C_{12}H_{11}Cl_3O_4$		
C	72	38,5	C	72	32,5
H	12	6,4	H	11	4,9
Cl	71	37,9	Cl	106,5	48,1
O	32	17,2	O	32	14,5
	187	100,0		221,5	100,0.

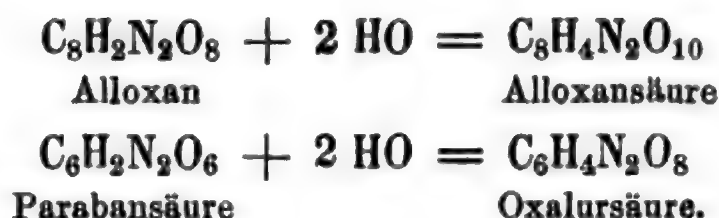
Das spec. Gewicht bei mittlerer Temperatur wurde für die beiden Flüssigkeiten, deren Siedepunkte 180 und 183° waren, = 1,155 und die Dampfdichte der bei 183° siedenden Flüssigkeit = 6,63 gefunden.

---

29. Oxalantin, ein Derivat der Harnsäure;

von *H. Limpricht.*

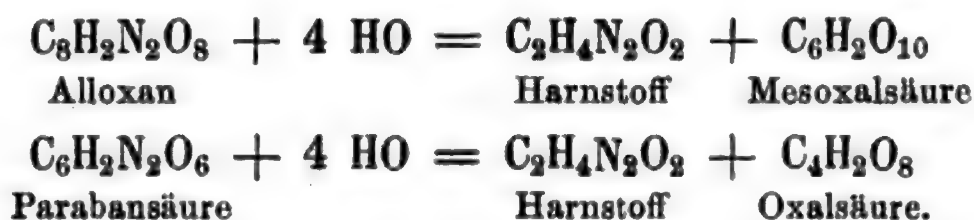
Die durch Oxydation aus der Harnsäure entstehenden Verbindungen Alloxan und Parabansäure zeigen bekanntlich in einigen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit. Beide nehmen in Berührung mit Alkalien 2 HO auf und verwandeln sich in Säuren :



$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Alloxansäure}}{C_8H_4N_2O_{10}}$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalursäure.}}{C_6H_4N_2O_8}$$

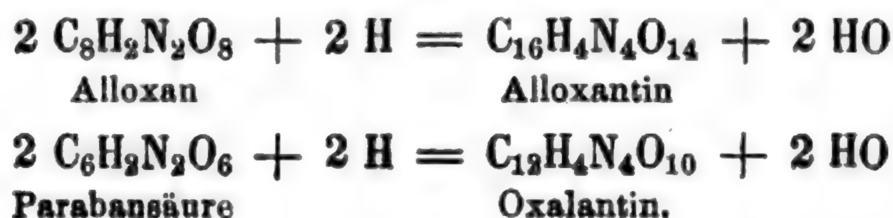
Freilich erscheint nach den bisherigen Untersuchungen die Oxalursäure einbasisch, während die Alloxansäure zweibasisch ist. Beide, Alloxan und Parabansäure, nehmen beim Kochen mit Alkalien 4 HO auf und zerlegen sich in Harnstoff und Mesoxalsäure, oder Harnstoff und Oxalsäure :



$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 4\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_6H_2O_{10}}$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + 4\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8}$$

Aus Parabansäure durch Einwirkung reducirender Substanzen eine dem Alloxantin entsprechende Verbindung zu gewinnen, ist bisher noch nicht versucht; ich habe auf diesem Wege das *Oxalantin* dargestellt, das in der Parabansäurereihe dieselbe Stelle einzunehmen scheint, wie das Alloxantin in der Alloxanreihe :



$$2\,\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 2\,H = \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}H_4N_4O_{14}} + 2\,HO$$

$$2\,\underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + 2\,H = \underset{\text{Oxalantin.}}{C_{12}H_4N_4O_{10}} + 2\,HO$$

Die wässerige Lösung der Parabansäure wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht verändert; selbst in der siedenden Lösung findet keine Ausscheidung von Schwefel statt. Uebergiefst man aber die Parabansäure mit verdünnter Salzsäure und stellt metallisches Zink hinein, so entwickelt sich langsam Wasserstoff, während zugleich ein weifses krystallinisches Pulver, eine Zinkverbindung des Oxalantins, ausgeschieden wird. Ein Theil der Parabansäure zerlegt sich dabei in Harnstoff und Oxalsäure, welche Zersetzung die vorherrschende wird, wenn man Zink und Salzsäure in erhöhter Temperatur einwirken läfst.

Die Zinkverbindung des Oxalantins läfst unter dem Mikroscop durchsichtige, scharf ausgebildete Krystalle erkennen, die sich kaum in kochendem Wasser lösen. Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung lieferten abweichende Resultate, weil diese Zinkverbindung immer mit wechselnden Mengen oxalsauren Zinks verunreinigt ist.

Zur Reindarstellung des Oxalantins wird die Zinkverbindung in kochendem Wasser vertheilt, anhaltend Schwefelwasserstoff hindurch geleitet und die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt; sie setzt aus kleinen Krystallen bestehende Krusten des Oxalantins ab, während in der Mutterlauge Oxalsäure bleibt.

Das Oxalantin besteht aus kleinen weifsen, harten Krystallen, die sich schwer in Wasser, nicht oder nur sehr wenig in Weingeist und Aether lösen; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Es kann mit ziemlich concentrirter Salpetersäure ohne sich zu oxydiren und ohne sich in gröfserer Menge, als in Wasser zu lösen, gekocht werden; die wässerige Lösung, mit Quecksilberoxyd oder mit salpetersaurem Silber erhitzt, bleibt vollkommen klar, erst nach Zusatz von Ammoniak fallen die Metalle augenblicklich regulinisch; beim Kochen der wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd wird

kein Blei aufgenommen und die Farbe des Superoxyds kaum geändert.

Das bei 100° getrocknete Oxalantin lieferte bei der Analyse :

1) 0,252 Grm. lieferten 0,288 Grm. Kohlensäure und 0,063 Grm. Wasser.

2) 0,215 Grm. lieferten 0,243 Grm. Kohlensäure und 0,052 Grm. Wasser.

3) 0,402 Grm. lieferten 83 Cubikcentimeter Stickstoff bei 7° und 749^{mm} Barometerstand.

Berechnet nach der Formel $C_{12}H_4N_4O_{10} + 2\ HO$			1.	2.	3.
C_{12}	72	31,3	31,2	30,8	—
H_6	6	2,6	2,7	2,6	—
N_4	56	24,3	—	—	24,6
O_{12}	96	41,8	—	—	—
	230	100,0.			

Es ist in dieser Formel angenommen, dafs in dem bei 100° getrockneten Oxalantin noch 2 At. Krystallwasser enthalten sind, welche 7,8 pC. betragen würden. Ich habe dieses Krystallwasser nicht ohne theilweise Zersetzung der Substanz austreiben können; das Vorhandensein desselben ist daher nicht durch den Versuch bewiesen. Bei anhaltendem Erhitzen des Oxalantins auf 150° färbte es sich roth und verlor 3,5 pC., bei Steigerung der Temperatur auf 180° wurde diese Färbung viel intensiver und es fand ein Gewichtsverlust von 9,0 pC. statt.

Das Oxalantin löst sich leicht in caustischen und kohlensauren Alkalien, in letzteren unter Aufbrausen; beim Verdunsten der Lösungen erhält man, wie aus den Analysen zu folgen scheint, Salze der Oxalursäure; es fehlte mir an Substanz, diesen Punkt ganz aufser Zweifel zu stellen.

Die ammoniakalische Lösung lieferte beim Verdunsten kleine warzige Krystalle.

0,3018 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,273 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. Wasser.

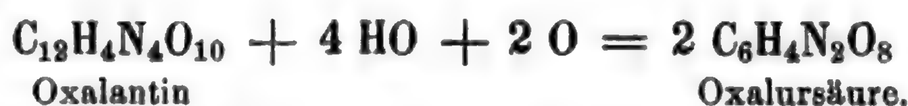
	Oxalursaures Ammoniak $C_6H_3(NH_4)N_2O_8$	gefunden
C	24,1	24,6
H	4,7	4,7.

Die wässerige Lösung des Oxalantins löst kohlensauren Baryt unter Brausen und die concentrirte Flüssigkeit setzt warzige Krystalle ab.

0,429 Grm., bei 150° getrocknet, lieferten 0,251 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Oxalursaurer Baryt $C_6H_3BaN_2O_8$	gefunden
Ba	34,1	34,3.

Die Umwandlung des Oxalantins in Oxalursäure würde durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und von Wasser geschehen :



$$\underset{\text{Oxalantin}}{C_{12}H_4N_4O_{10}} + 4\,HO + 2\,O = \underset{\text{Oxalursäure.}}{2\,C_6H_4N_2O_8}$$

Sehr bemerkenswerth wäre diese leichte Oxydirbarkeit des Oxalantins bei Gegenwart von Basen, da es mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure erhitzt sich nicht verändert.

---

30. Ueber eine aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak entstehende Verbindung;

von *Th. Müller* und *H. Limpricht.*

Bekanntlich ist es zur Darstellung des Hydrobenzamids durchaus nothwendig, *blausäurefreies* Bittermandelöl mit Am-

moniak in Berührung zu bringen. Es reicht nicht hin, wie wir gefunden haben, das käufliche Bittermandelöl nur auf die Weise zu reinigen, dafs man es mit saurem schwefligsaurem Natron mischt, die ausgeschiedenen Krystalle zwischen Papier tüchtig abprefst und dann durch Destillation mit einer Sodalösung zerlegt. Das so gereinigte Bittermandelöl enthält hinlänglich Blausäure, um beim Vermischen mit Ammoniak wenig Hydrobenzamid und vorzugsweise ein gelbes Harz zu liefern; es mufs noch der Destillation unterworfen und zur Bereitung des Hydrobenzamids der bis 184° übergehende Theil desselben verwandt werden. Sicher erhält man auch vollkommen blausäurefreies Bittermandelöl, wenn die mit saurem schwefligsaurem Natron gewonnene Verbindung vor der Zersetzung mit Sodalösung noch einmal umkrystallisirt wird; wir zogen aber zur Reindarstellung die Destillation mit eingesenktem Thermometer vor.

Unterbricht man bei 184° die Destillation und läfst den Rückstand in der Retorte mit Ammoniak übergossen stehen, so wird er immer dickflüssiger und bildet nach 8 Tagen ein zähes, mit vielen kleinen Krystallen durchwachsenes Harz, und ist gewöhnlich nach etwa 4 Wochen zu einem harten gelben Klumpen geworden. — Dasselbe Product ist schon von Laurent beobachtet und von ihm in mehrere Verbindungen — Benzoylazotid, Benzhydramid, Azobenzoyl, u. s. w. — zerlegt, für welche er allerdings nach seinen Analysen Formeln aufgestellt hat. Die Untersuchungen sind aber zu unvollständig, um den Formeln schon vielen Werth beilegen zu können, und noch weniger kann man daraus auf die Constitution der Verbindungen Schlüsse ziehen. Die grofse Schwierigkeit der Untersuchung haben wir in vollem Mafse erkannt und konnten auch nur einige wenige Thatsachen feststellen, die aber schon jetzt veröffentlicht

werden, weil wir vorläufig die Untersuchung nicht fortsetzen können *).

Das erwähnte gelbe Harz zerlegt man durch Digestion mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Es bleiben Hydrobenzamid und einige andere Stoffe ungelöst, während sich aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Weingeist kleine, mit blofsem Auge kaum erkennbare Krystalle in grofser Menge absetzen. Diese Krystalle sind es, die wir weiter untersuchten. Sie wurden mehreremal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, konnten aber doch nicht so rein erhalten werden, dafs die mit ihnen angestellten Analysen übereinstimmende Resultate lieferten. Die analysirten Substanzen scheinen in Zusammensetzung und Verhalten gegen Lösungsmittel sehr nahe stehende Verbindungen zu sein, deren Trennung durch Umkrystallisiren sehr schwer zu erreichen ist. Die von uns angenommene Formel steht daher keineswegs schon fest :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	82,7	82,9	83,3	84,0	84,0	84,4	84,8	85,1
H	5,4	5,7	5,7	5,6	5,6	6,0	5,7	6,1
N	10,5	—	9,8	—	9,7	9,4	—	—

Erwärmt man die weingeistige Lösung der Substanz mit Salzsäure, so entwickelt sich Blausäure; neutrale Silberlösung bringt in der weingeistigen Lösung auch beim Kochen keinen Niederschlag hervor, auf Zusatz von etwas Salpetersäure fällt aber sogleich Cyansilber. Das ausgeschiedene Cyansilber wurde quantitativ bestimmt, und zwar dienten dazu Krystallisationen, deren Zusammensetzung unter 6 und 7 mitgetheilt ist.

---

*) Es werden jetzt mehrere Arbeiten über Hydrobenzamid und verwandte Stoffe ausgeführt, die in Bruchstücken veröffentlicht werden müssen, da der Gegenstand zu viele Schwierigkeiten bietet, um in kurzer Zeit erledigt werden zu können. *L.*

0,6745 Grm. lieferten 0,195 Grm. Cyansilber.
0,446 „ „ 0,100 „ Silber.
0,633 „ „ 0,140 „ „

Es sind also 5,6-5,4-5,4 pC. Cyan in der Substanz gefunden, woraus sich das Atomgewicht der Verbindung, wenn 1 Atom C_2N darin angenommen wird, zu 481 berechnet. Ferner folgt aus dieser Bestimmung, dafs $^1/_3$ des Stickstoffs in Form von Cyan austritt. Fast dasselbe Atomgewicht wurde aus der Gewichtszunahme im Salzsäuregas abgeleitet : 0,376 Grm. Substanz (Analyse 7) in einem Kugelrohr mehrere Tage mit trockener Salzsäure behandelt und darauf mit trockener Kohlensäure von überschüssiger Salzsäure befreit, hatten 0,086 Grm. = 18,6 pC. Salzsäure aufgenommen. Nimmt man an, dafs 3 At. HCl gebunden wurden, so berechnet sich das Atomgewicht der fraglichen Verbindung zu 477. Es mufs noch bemerkt werden, dafs durch das trockene Salzsäuregas keine Blausäure in Freiheit gesetzt wurde. Die Formel, welche mit beiden Atomgewichtsbestimmungen am besten im Einklang steht, aber ziemlich bedeutend von der gefundenen procentischen Zusammensetzung abweicht, ist $C_{68}H_{25}N_3$:

C	408	85,9
H	25	5,2
N	42	8,9
	475	100,0.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind : Weifse mikroscopische Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und kochendem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist; in weingeistiger Lösung werden sie von Säuren unter Blausäureentwickelung zersetzt, Silberlösung bringt erst nach Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber hervor; trockene Salzsäure wird absorbirt, ohne dafs Blausäure frei wird. Sie schmelzen bei etwa 70° und geben in höherer Temperatur ein aus

mehreren Stoffen bestehendes Destillat, während Kohle zurückbleibt.

Von den zahlreichen Zersetzungsproducten, welche wir untersucht haben, beschreiben wir hier nur wenige, deren Zusammensetzung sicher festgestellt ist.

Zersetzung der Krystalle in weingeistiger Lösung mit Salzsäure. Dafs hierbei Blausäure entweicht, ist schon angeführt. Es scheiden sich in der Lösung weifse nadelförmige Krystalle ab, die durch Waschen mit absolutem Weingeist, worin sie fast unlöslich sind, rein erhalten werden; ihre Zusammensetzung ist $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl. Beim Vermischen der abfiltrirten weingeistigen Lösung mit Wasser und Ammoniak oder Kali fällt ein krystallinischer Niederschlag, den wir für Amarin halten, und ein ölförmiger Körper in grofser Menge, über dessen Zusammensetzung wir nichts Bestimmtes angeben können.

1. Die *salzsaure Verbindung* $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl. Sie besteht aus feinen weifsen Nadeln, ist unlöslich in starkem Weingeist und Aether, leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Wasser. Die Analysen, mit Producten verschiedener Bereitung angestellt, gaben folgende Resultate :

1) 0,2755 Grm. lieferten 0,5945 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.
0,4280 Grm. lieferten 0,04022 Grm. Stickstoff.
0,2970 „ „ 0,295 Grm. Chlorsilber.

2) 0,251 „ „ 0,5445 Grm. Kohlensäure und 0,1325 Grm. Wasser.
0,4085 Grm. lieferten 0,04133 Grm. Stickstoff.

3) 0,1635 „ „ 0,352 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.
0,1245 Grm. lieferten 0,01333 Grm. Stickstoff.
0,5815 „ „ 0,5635 „ Chlorsilber.

4) 0,7135 „ „ 0,693 „ „

Nach der Formel $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl :

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C	168	58,9	58,8	59,2	58,7	—
H	18	6,3	6,2	5,8	6,4	—
N	28	9,8	9,4	10,1	10,7	—
Cl	71	25,0	24,6	—	24,2	24,2
	285	100,0.				

Die wässerige Lösung dieser salzsauren Verbindung giebt auf Zusatz von Kali einen Niederschlag der *isolirten Basis*, die sich theils in blätterigen Krystallen, theils als gelbliches, allmälig erstarrendes Oel abscheidet. Wird der Niederschlag in heifsem Weingeist gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung vermischt, so krystallisiren glänzende Blätter heraus, die bei 122° schmelzen und sich theilweise unzersetzt zu verflüchtigen scheinen.

0,2035 Grm. lieferten 0,5925 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

Nach der Formel $C_{28}H_{16}N_2$:

	berechnet		gefunden
C	168	79,3	79,4
H	16	7,5	7,7
N	28	13,2	—
	212	100,0.	

Das *schwefelsaure Salz* dieser Basis schiefst in nadelförmigen Krystallen an und verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° nicht am Gewicht.

0,225 Grm. lieferten 0,170 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{28}H_{16}N_2$, $S_2H_2O_8$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Schwefelsäure	31,6	31,9.

Die *Platinverbindung* wird aus der salzsauren Verbindung als schön gelber Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° kein Krystallwasser verliert.

0,354 Grm. lieferten 0,3475 Grm. Kohlensäure und 0,0962 Grm. Wasser.

0,499 Grm. lieferten 0,1592 Grm. Platin.

0,3815 „ „ 0,1135 „ „

$C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$:			gefunden	
C	168	26,9	26,8	—
H	18	2,9	3,0	—
N	28	4,5	—	—
Cl	213	34,2	—	—
Pt	196	31,4	31,1	31,9
	623	100,0.		

Um zu entscheiden, zu welcher Gruppe von Basen die Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$ gehört, wurde ein Theil derselben mit Jodäthyl 24 Stunden in Berührung gelassen und dann noch einige Minuten auf 100° erwärmt; der nach Abdestilliren des Jodäthyls bleibende Rückstand wurde in Weingeist gelöst, aus welchem sich einige gelbliche Krystalle absetzten, in denen nach dem Trocknen bei 110° 35,1 pC. Jod gefunden wurden. Der gröfste Theil krystallisirte jedoch nicht und wir unterliefsen daher eine Untersuchung desselben.

2. Oben wurde angegeben, dafs Kali aus der weingeistigen Lösung, die von der Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$, 2 HCl abfiltrirt ist, eine Substanz fällt, die wir für *Amarin* halten. — Aus heifsem Weingeist umkrystallisirt bildet sie weifse, concentrisch vereinigte Prismen, die bei 100° nicht schmelzen.

0,221 Grm. lieferten 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

0,224 Grm. lieferten 0,0216 Grm. Stickstoff.

Nach der Formel $C_{42}H_{18}N_2$:

	berechnet		gefunden
C	252	84,5	84,7
H	18	6,0	6,2
N	28	9,5	9,7
	298	100,0.	

Die *salzsaure Verbindung* besteht aus kleinen, in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslichen Krystallen.

0,29 Grm. lieferten 0,126 Grm. Chlorsilber.

Die Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl verlangt :

	berechnet	gefunden
Chlor	10,6	10,8.

Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung setzt beim Vermischen mit Platinchlorid gelbe, ziemlich schwer lösliche Krystalle ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120° nicht am Gewichte verloren.

0,221 Grm. lieferten 0,042 Grm. Platin.

Die Formel $C_{42}H_{18}N_2$, HCl, $PtCl_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Platin	19,4	19,0.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen spricht zu Gunsten der Ansicht, dafs sie Amarinverbindungen sind; abweichend ist nur der Schmelzpunkt, der für das Amarin nach Fownes bei 100° liegen soll, während unsere Verbindung bei 100° nicht schmolz.

Ist das Amarin Zersetzungsproduct der Verbindung $C_{68}H_{25}N_3$, oder nur eine Verunreinigung derselben? Wir glauben das Letztere, weil es in sehr variirenden Mengen erhalten wird, weil ferner bekannt ist, dafs Amarin aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak sich bildet, und da es sich gegen Lösungsmittel wie der Körper $C_{68}H_{25}N_3$ verhält, diesem beigemengt sein mufste.

Aufserdem ist die procentische Zusammensetzung beider Verbindungen — $C_{42}H_{18}N_2$ und $C_{68}H_{25}N_3$ — so wenig verschieden, dafs Gemenge derselben in wechselnden Verhältnissen bei der Analyse sehr ähnliche Resultate liefern müssen.

3. Das in gröfserer Menge auftretende Product, wenn man die Verbindung $C_{68}H_{25}N_3$ mit Weingeist und Salzsäure

kocht und dann mit wässerigem Kali vermischt, ist ein Oel, das beim Trocknen über Schwefelsäure braun und allmälig hart wird und sich bei der Destillation zersetzt. Wir haben keine Versuche mit demselben angestellt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, die aber keineswegs als eine chemisch reine Verbindung angesehen werden konnte, lieferte 78,0 pC. C, 5,9 pC. H und 4,2 pC. N.

---

31. Verhalten des Hydrobenzamids gegen Chlor;

von Dr. *Th. Müller.*

Trockenes Chlor wird von Hydrobenzamid unter starker Wärmeentwickelung absorbirt; das Hydrobenzamid schmilzt und verwandelt sich in eine gelbe, zähe Flüssigkeit, die leicht etwas Hydrobenzamid umhüllt und gegen die Einwirkung des Chlors schützt. Um die Menge des aufgenommenen Chlorgases zu bestimmen, wurde über 1,723 Grm. vollkommen trockenes Hydrobenzamid in einer Kugelröhre, die aufsen mit Eis gekühlt war, mehrere Stunden Chlorgas geleitet und das nicht gebundene Chlor zuletzt mit einem Strom trockener Kohlensäure entfernt; es waren aufgenommen 0,4175 Grm., entsprechend 19,5 pC. Chlor. Die Formel $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$ verlangt 19,2 pC. Chlor.

Ich untersuchte das Verhalten dieser Verbindung 1) gegen Wasser; 2) in höherer Temperatur; 3) gegen wasserfreien Aether.

1. *Einwirkung des Wassers auf* $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$. — Wasser zerlegt die Verbindung sogleich, unter Abscheidung eines Oels, dessen Siedepunkt zwischen 180 und 190° liegt; in dem Wasser läfst sich freie Salzsäure nachweisen und beim Verdunsten bleibt ein Rückstand von Salmiak. Das zwischen

180 und 190° siedende Oel verwandelte sich an der Luft zum Theil in Benzoësäure, welche an ihren Eigenschaften und durch die Analyse erkannt wurde.

0,3695 Grm. Substanz lieferten 0,9332 Grm. Kohlensäure und 0,1685 Grm. Wasser = 68,9 pC. C und 5,0 pC. H; Benzoësäure enthält 68,8 pC. C und 4,9 pC. H.

Der flüssig gebliebene Theil des Oels roch wie Benzonitril und entwickelte auch bei Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniak; zur Anstellung einer Analyse war die Menge zu gering.

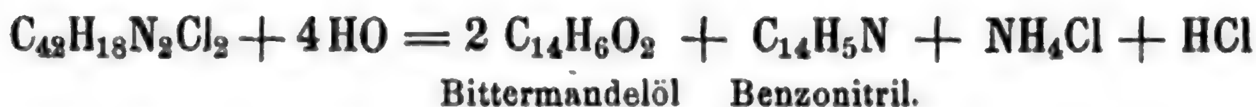
Die Zerlegung des Chlorhydrobenzamids mit Wasser wurde jetzt quantitativ ausgeführt.

0,969 Grm. Hydrobenzamid nahmen 0,1905 Grm. = 16,5 pC. Chlor auf; obgleich das Hydrobenzamid nicht vollständig in die Chlorverbindung übergeführt war, was wegen der zähen Beschaffenheit des Products, wie schon erwähnt, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so benutzte ich es dennoch zum quantitativen Versuch.

Die Masse wurde mit Wasser auf 100 CC. verdünnt und 30 CC. der wässerigen Lösung mit Silberlösung gefällt; es wurden erhalten 0,236 Grm. Chlorsilber = 0,059 Grm. Cl, in 100 CC. sind mithin 0,1966 Grm. = 16,9 pC. Chlor. — Alles aufgenommene Chlor ist also in der wässerigem Lösung.

30 CC. der wässerigen Lösung mit Platinchlorid zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Aether-Weingeist gewaschen, gaben 0,2065 Grm. Platinsalmiak, woraus sich für 100 CC. 0,043 Grm. Stickstoff berechnen; in den angewandten 0,969 Grm. Hydrobenzamid sind 0,091 Grm. Stickstoff, mithin ist die Hälfte des Stickstoffs als Salmiak in der wässerigen Lösung. Zieht man noch in Betracht, dafs das mit Wasser ausgeschiedene Oel aus Bittermandelöl und Benzonitril bestand, so läfst sich für die Zersetzung des Chlor-

hydrobenzamids mit Wasser die folgende Gleichung aufstellen :



$$C_{42}H_{18}N_2Cl_2 + 4\,HO = 2\,C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_5N + NH_4Cl + HCl$$

Bittermandelöl Benzonitril.

2. *Einwirkung der Wärme auf* $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$. — Ich destillirte das Chlorhydrobenzamid aus einer Retorte im Oelbade. Bei etwa 100⁰ zeigte sich starke Salzsäureentwickelung, begleitet von einer Bräunung der Substanz; zwischen 180 und 220⁰ ging ein farbloses öliges Liquidum über und es blieb in der Retorte ein beim Erkalten erstarrender Rückstand.

Das *Oel* wurde durch mehrere Rectificationen von aller Salzsäure befreit und auf den constanten Siedepunkt 186⁰ gebracht. Es ist dann vollkommen farblos, stark lichtbrechend, bedeutend schwerer als Wasser, riecht nach Benzonitril und zugleich erstickend nach Chlor, reizt die Haut und besonders die Augen heftig. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, wird von Wasser langsam unter Bildung von Salzsäure verändert, während in dem kurze Zeit mit dem Oel geschüttelten Wasser Silberlösung keinen Niederschlag hervorbringt.

1) 0,2345 Grm. lieferten 0,6525 Grm. Kohlensäure und 0,1085 Grm. Wasser.

0,285 Grm. lieferten 0,118 Grm. Chlorsilber.

2) 0,265 „ „ 0,723 „ Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

0,408 Grm. lieferten 0,160 Grm. Chlorsilber.

Die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk lieferten schlecht übereinstimmende Resultate; es wurden zwischen 6 und 8 pC. Stickstoff gefunden.

Nach der Formel $C_{42}H_{17}ClN_2$:

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C	252	75,9	75,8	75,8
H	17	5,1	5,1	5,1
Cl	35,5	10,5	10,4	9,7
N	28	8,4	—	—
	332,5	100,0.		

Man kann dieser Zusammensetzung zufolge das Oel als einfach-gechlortes Hydrobenzamid betrachten. — Ein Versuch, es durch Erhitzen mit Säuren zu zerlegen in Ammoniak, Bittermandelöl und vielleicht gechlortes Bittermandelöl, war ohne Erfolg, denn nach mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° war in der wässerigen Lösung kein Ammoniak nachzuweisen, überhaupt schien sich das Oel kaum verändert zu haben. — Dagegen findet in Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft langsam Zersetzung statt; bei der Analyse wurde dann in dem Oel immer mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, aber weniger Chlor gefunden. — Eine Dampfdichtebestimmung konnte ich nicht ausführen, weil der Verlust an Substanz zu bedeutend gewesen wäre.

Giefst man das gechlorte Hydrobenzamid, wie ich die Verbindung $C_{42}H_{17}ClN_2$ vorläufig nennen will, in gut gekühlte concentrirte Salpetersäure, läfst 24 Stunden stehen und verdünnt darauf mit Wasser, so scheidet sich ein schweres gelbes Oel ab, das in Aether und Weingeist leicht, in Wasser sehr wenig löslich ist und sich nicht unzersetzt destilliren läfst. Es riecht dem gechlorten Hydrobenzamid ähnlich, reizt Haut und Augen noch heftiger und verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft; es schiefsen dabei, wie es scheint unter Zersetzung, sternförmig vereinigte weifse Nadeln an, deren Menge nicht zur Analyse hinreichte.

Das über Schwefelsäure möglichst getrocknete Oel lieferte bei der Analyse :

0,3875 Grm. lieferten 0,9283 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

0,327 Grm. lieferten 0,136 Grm. Chlorsilber.

Nach der Formel $C_{42}H_{16}Cl(NO_4)N_2$:

	berechnet		gefunden
C	252	66,8	65,3
H	16	4,3	5,3
Cl	35,5	9,4	10,4
N	42	11,1	—
O	32	8,4	—
	377,5	100,0.	

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch könnte allerdings gröfser sein; bei einer Wiederholung der Analyse war kaum auf besseren Erfolg zu rechnen, weil es an Mitteln fehlte, die nicht unzersetzt destillirbare Substanz reiner darzustellen. Für die Richtigkeit der obigen Formel spricht auch die gleich zu beschreibende Zersetzung.

Mischt man die weingeistige Lösung der Nitroverbindung mit dem dreifachen Volum alkoholischer Ammoniaklösung und leitet anhaltend Schwefelwasserstoff hindurch, so klärt sich die Anfangs milchige Flüssigkeit unter Erwärmung und Abscheidung eines braunen Oels. Die abgegossene Flüssigkeit, welche durch Silber nachweisbares Chlor enthält, hinterläfst bei vorsichtigem Verdunsten noch mehr des braunen Oels und gelbe Nadeln in grofser Menge.

Das braune Oel ist *Benzonitril*. Es wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, besafs dann den characteristischen Geruch des Benzonitrils, entwickelte mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak und lieferte beim Glühen mit Kalk kein Chlorcalcium.

0,334 Grm. lieferten 1,003 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser.

Nach der Formel $C_{14}H_5N$:

	berechnet		gefunden
C	84	81,5	81,8
H	5	4,9	5,3
N	14	13,6	—
	103	100,0.	

Die gelben Krystalle sind *Sulfobenzamid* $C_{14}H_7NS_2$. Sie wurden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Alkohol gereinigt und bilden dann lange weifse, gewöhnlich dicht verfilzte Nadeln, lösen sich sehr leicht in Aether, leicht in Weingeist und kochendem Wasser, kaum in kaltem Wasser; mit Wasserdämpfen lassen sie sich leicht überdestilliren, sie schmelzen über 100° und sublimiren unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Benzonitril auftritt.

1) 0,1845 Grm. lieferten 0,416 Grm. Kohlensäure und 0,0895 Grm. Wasser.

2) 0,133 Grm. lieferten 0,300 Grm. Kohlensäure und 0,060 Grm. Wasser.

3) 0,286 Grm. lieferten 0,640 Grm. Kohlensäure und 0,1347 Grm. Wasser.

4) 0,233 Grm. lieferten 0,5217 Grm. Kohlensäure und 0,1153 Grm. Wasser.

1) 0,237 Grm. lieferten 0,02029 Grm. Stickstoff, volumetrisch bestimmt.

1) 0,2245 Grm. lieferten 0,04984 Grm. Schwefel, als schwefelsaurer Baryt aus der mit Salpeter und Soda geglühten Substanz gefällt.

Nach der Formel $C_{14}H_7NS_2$:

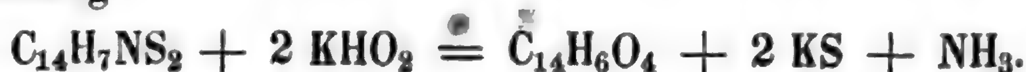
	berechnet		gefunden 1.	2.	3.	4.
C	84	61,3	61,6	61,5	61,0	61,0
H	7	5,1	5,3	4,9	5,2	5,2
N	14	10,2	11,0	—	—	—
S	32	23,3	22,2	—	—	—
	137	100,0.				

Die wässerige Lösung des Sulfobenzamids scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silber Schwefelsilber ab; 0,143 Grm. mit Silberlösung gefällt und das Schwefelsilber in Chlorsilber übergeführt, lieferten 0,271 Grm. = 190 pC. Chlorsilber; die Rechnung verlangt 209 pC. Chlorsilber.

Die Lösung nahm den Geruch nach Benzonitril an; die Zersetzungsgleichung ist demnach :

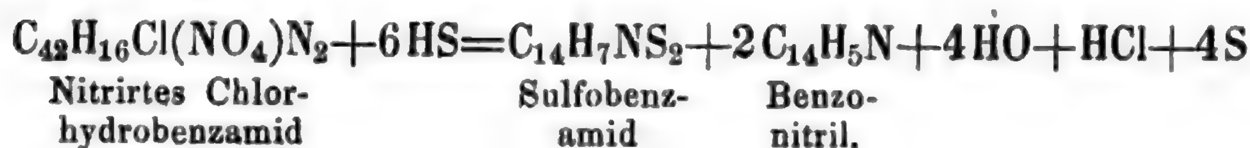
$$C_{14}H_7NS_2 + 2\,AgO = C_{14}H_5N + 2\,HO + 2\,AgS.$$

Das Sulfobenzamid zerlegt sich beim Erhitzen mit Kalilauge im verschlossenen Gefäfs auf 100°. Beim Oeffnen bemerkt man starken Ammoniakgeruch, auf Zusatz einer Säure entweicht Schwefelwasserstoff und fällt Benzoësäure, die durch Prüfung ihrer Eigenschaften erkannt wurde; mithin ist die Zersetzung :



$$C_{14}H_7NS_2 + 2\,KHO_2 = C_{14}H_6O_4 + 2\,KS + NH_3.$$

Für die Zersetzung des nitrirten Chlorhydrobenzamids mit Schwefelwasserstoff läfst sich die folgende Gleichung aufstellen :



$$\underset{\text{Nitrirtes Chlorhydrobenzamid}}{C_{42}H_{16}Cl(NO_4)N_2} + 6\,HS = \underset{\text{Sulfobenzamid}}{C_{14}H_7NS_2} + 2\,\underset{\text{Benzonitril.}}{C_{14}H_5N} + 4\,HO + HCl + 4\,S$$

Das gechlorte Hydrobenzamid erleidet durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure eine tiefer gehende Zersetzung. Es mufs sehr vorsichtig in das abgekühlte Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen werden, weil viel Wärme dabei frei wird; unter starker

Gasentwickelung wird die Masse dickflüssig und färbt sich braun und scheidet nach 24 stündigem Stehen beim Vermischen mit Wasser ein gelbes Oel ab, welches sich nach einigen Stunden gröfstentheils in Krystalle verwandelt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man sie als vollkommen weifse Nadeln, die sich leicht in kochendem, nicht in kaltem Wasser, leicht in kochendem, schwer in heifsem Weingeist und leicht in Aether lösen, bei 100° schmelzen, sich zersetzen und einen stechenden Geruch entwickeln; sie enthalten kein Chlor.

0,267 Grm. lieferten 0,558 Grm. Kohlensäure und 0,0742 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_4(NO_4)N$			gefunden
C	84	56,7	56,9
H	4	2,7	3,0
N	28	18,9	—
O	32	21,7	—
	148.		

Die Verbindung ist also ***Nitrobenzonitril***; für ihre Entstehung aus dem gechlorten Hydrobenzamid kann ich keine Gleichung anführen.

Es wurde oben erwähnt, dafs beim Erhitzen des Chlorhydrobenzamids, $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$, auf 220° ein fester, beim Erkalten erstarrender Rückstand in der Retorte blieb. Diesen versuchte ich durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln zu zerlegen, habe auch in der That mehrere gut characterisirte Körper daraus dargestellt, kann aber über ihre Beziehungen zum Chlorhydrobenzamid und untereinander noch nichts Sicheres anführen.

Der Rückstand wurde zunächst mit kochendem Wasser ausgezogen, das darin Unlösliche mit heifsem Aether behan-

delt und der dann noch bleibende Rückstand in siedendem Weingeist gelöst.

1) *Die wässerige Lösung.* — Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein weifses Pulver ab, das man von anhängendem Harze durch Waschen mit Aether befreit und dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Man gewinnt eine Verbindung in weifsen, harten, körnigen Krystallen. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

1) 0,222 Grm. lieferten 0,5943 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

2) 0,257 Grm. lieferten 0,6905 Grm. Kohlensäure und 0,1218 Grm. Wasser.

1) 0,291 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,019656 Grm. Stickstoff.

a) 0,224 Grm. lieferten 0,0755 Grm. Chlorsilber beim Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silber.

b) 0,2135 Grm. lieferten 0,0705 Grm. Chlorsilber beim Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silber.

1) 0,2075 Grm. lieferten 0,1304 Grm. Chlorsilber nach dem Glühen mit Kalk.

Nach der Formel $C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl :

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C	336	73,3	73,0	73,2
H	24	5,0	5,2	5,4
Cl	71	15,5	15,4	—
N	28	6,1	6,8	—
	459	100,0.		

Aus den Analysen a und b, welche 8,2 und 8,1 pC. Cl ergaben, folgt, dafs nur die Hälfte des Chlors in der wässerigen Lösung durch salpetersaures Silber gefällt wird; in der obigen Formel ist daher die Hälfte des Chlors als Wasserstoff substituirend angenommen. — In den aus wäs-

seriger Lösung anschiefsenden Krystallen sind noch 2 At. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0,316 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,012 Grm. = 3,8 pC. Wasser; die Formel $C_{56}H_{23}ClN_2$, $HCl + 2 HO$ verlangt 3,7 pC. Wasser.

Die weingeistige Lösung dieser salzsauren Basis giebt mit Platinchlorid versetzt ein ziemlich leicht lösliches, hellgelbes Platinsalz, von dem 0,119 Grm. nach dem Glühen 0,019 Grm. = 16,0 pC. Platin hinterliefsen. Die Formel $C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl, $PtCl_2$ verlangt 15,6 pC. Platin.

Die Lösung der salzsauren Basis giebt mit Ammoniak oder Kali einen weifsen, flockigen Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in sternförmig vereinigten, weifsen weichen Nadeln anschiefst.

0,1652 Grm. lieferten 0,5282 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

	Berechnet für die Formel $C_{56}H_{24}N_2$		gefunden
C	336	86,6	87,2
H	24	6,2	6,4
N	28	7,2	—
	388.		

Die Analyse pafst also ziemlich gut für die Formel $C_{56}H_{24}N_2$, d. h. die Basis, deren Chlorsubstitutionsproduct $C_{56}H_{23}ClN_2$ in der ursprünglichen salzsauren Verbindung angenommen wurde. Auf welche Weise hier Wasserstoff für Chlor eintreten konnte, kann ich nicht erklären und eine weitere Untersuchung verhinderte der Mangel an Substanz.

2) *Die ätherische Lösung.* — Beim Erkalten scheidet sie feine Krystallnadeln ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren frei von Harz, aber immer noch etwas gelblich gefärbt erhalten wurden. Sie sind unlöslich in Wasser,

schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether, sublimiren bei 300°, wie es scheint unzersetzt, und enthalten kein Chlor.

1) 0,2173 Grm. lieferten 0,6635 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

2) 0,245 Grm. lieferten 0,749 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

Die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk gaben wieder schlecht übereinstimmende Resultate, es wurden circa 8 pC. Stickstoff gefunden.

Berechnet nach der Formel $C_{56}H_{21}N_3$			gefunden 1.	gefunden 2.
C	336	84,1	83,2	83,3
H	21	5,2	5,1	5,5
N	42	10,7	—	—
	399	100,0.		

Diese Substanz wird selbst von concentrirter Salzsäure nicht verändert.

3) *Die weingeistige Lösung.* — Die aus ihr gewonnenen Krystalle werden durch Waschen mit kochendem Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist vollkommen weifs erhalten; sie lösen sich nicht in Wasser und Aether, leicht in kochendem Alkohol.

Nach dem Trocknen bei 100° wurden sie analysirt.

1) 0,197 Grm. lieferten 0,5245 Grm. Kohlensäure und 0,099 Grm. Wasser.

2) 0,290 Grm. lieferten 0,780 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

0,529 Grm. lieferten 0,2108 Grm. Chlorsilber, aus der weingeistigen Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt.

0,164 Grm. lieferten 0,069 Grm. Chlorsilber, aus der weingeistigen Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt.

Beim Glühen mit Kalk wurde dieselbe Menge Chlor gefunden.

Berechnet nach der Formel $C_{46}H_{23}N_3$, HCl			gefunden 1.	2.
C	276	73,5	73,3	72,5
H	24	5,8	6,0	5,5
Cl	35,5	9,6	9,7	10,2
N	42	11,1	—	—
	377,5.			

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung enthält noch 4 At. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0,339 Grm. verloren bei 100° 0,029 = 8,6 pC. Wasser. Die Formel $C_{46}H_{23}N_3$, HCl + 4 HO verlangt 8,7 pC. Wasser.

Platinchlorid fällt aus der Lösung dieser salzsauren Basis einen hellgelben, in Weingeist schwerlöslichen Niederschlag.

0,1145 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,020 Grm. = 17,4 pC. Platin.

0,2875 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,0505 Grm. = 17,5 pC. Platin.

Die Formel $C_{46}H_{23}N_3$, HCl, $PtCl_2$ verlangt 17,9 pC. Platin.

Aus der salzsauren Verbindung scheidet Ammoniak die isolirte Basis in weifsen Flocken ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist sind und aus diesem in kleinen Nadeln krystallisiren. Löst man sie in verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Abdampfen ein basisches Salz heraus.

0,1822 Grm. verloren nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° 0,0087 Grm. = 4,7 pC. Wasser.

0,1735 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0355 Grm. Chlorsilber = 5,0 pC. Cl.

Nach der Formel 2 ($C_{46}H_{23}N_3$), HCl + 4 HO berechnen sich 4,7 pC. Wasser und 4,8 pC. Chlor.

Die vier aus dem Chlorhydrobenzamid in der Wärme entstehenden Verbindungen sind also :

$C_{42}H_{17}ClN_2$

$C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl

$C_{56}H_{24}N_3$

$C_{46}H_{21}N_3$, HCl.

Bei weitem in gröfster Menge tritt das gechlorte Hydrobenzamid $C_{42}H_{17}ClN_2$ und dann die Basis $C_{56}H_{23}ClN_2$, HCl auf; von den beiden folgenden Verbindungen werden nur geringe Mengen erhalten.

3. *Einwirkung des wasserfreien Aethers auf* $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$. — Die hier zu beschreibenden Versuche machen keine Ansprüche darauf, die gestellte Frage schon gelöst zu haben; sie sind vielmehr nur als Fingerzeige zu betrachten, die bei nochmaliger Aufnahme des Gegenstandes von Nutzen sein können.

Beim Uebergiefsen des Chlorhydrobenzamids, $C_{42}H_{18}N_2Cl_2$, mit wasserfreiem Aether scheidet sich ohne Wärme- und Gasentwickelung ein weifses Pulver ab, das aus Salmiak besteht; der Aether hinterläfst nach dem Verdunsten ein Oel, das zwischen 170 und 195° siedet. Bei der quantitativen Ausführung des Versuchs zeigte sich der Uebelstand, dafs der ausgeschiedene Salmiak auch nach sehr langem Auswaschen mit Aether beim Lösen in Wasser ein Oel absetzte, das bei der Prüfung sich als Bittermandelöl und Benzonitril zu erkennen gab. Dieses rührte offenbar daher, dafs der sich absetzende Salmiak einen Theil des Chlorhydrobenzamids einhüllte, welches nun auf Zusatz von Wasser die unter 1) beschriebene Zersetzung erlitt.

1) 6,207 Grm. Hydrobenzamid wurden vollständig mit Chlor gesättigt, das überschüssige Chlor mit Kohlensäure entfernt und mit Aether geschüttelt; der gefällte und mit Aether gewaschene Salmiak wurde mit Wasser auf 145,1 CC. gebracht und von dieser Lösung 40 CC. mit Silber gefällt, welche 0,8055 Grm. Chlorsilber lieferten; 30 CC. der Salmiak-

lösung abgedampft und mit Platinchlorid und Weingeist gemischt lieferten Platinsalmiak, der beim Glühen 0,3305 Grm. Platin hinterliefs, entsprechend 0,118 Grm. Chlor im Salmiak.

In den 145,1 CC. der wässerigen Lösung waren folglich durch Silber gefälltes Chlor 0,722 Grm. und aus dem Platinsalmiak berechnetes Chlor 0,571 Grm.

2) 2,185 Grm. Hydrobenzamid auf ganz gleiche Weise behandelt lieferten 0,2289 Grm. Chlor durch Silber gefällt und 0,195 Grm. Chlor aus dem Platinsalmiak berechnet.

3) 1,582 Grm. Hydrobenzamid lieferten 0,166 Grm. Chlor mit Silber gefällt und 0,139 Grm. Chlor aus Platinsalmiak berechnet.

Bezeichnet man mit a die Menge Chlor, welche durch den Aether als Salmiak ausgeschieden wurde, mit b die Menge Chlor, welche aus dem Chlorhydrobenzamid auf Zusatz von Wasser als Salzsäure, und mit c die Menge Chlor, welche auf gleiche Weise als Salmiak ausgeschieden wurde und erinnert man sich daran, dafs $b = c$ ist (vgl. oben Zersetzung des Chlorhydrobenzamids mit Wasser); so kann die Berechnung der drei Versuche auf folgende Weise geführt werden :

1) $a + b + c = 0{,}722$; $a + c = 0{,}571$; $b = c = 0{,}151$; $a = 0{,}420$. Es sind mithin durch die Zersetzung des Chlorhydrobenzamids mit Wasser 0,302 Grm. Chlor abgeschieden, welche 1,267 Grm. Hydrobenzamid entsprechen; durch Aether sind also nur 4,940 Grm. Hydrobenzamid (als Chlorhydrobenzamid) zersetzt. Diese entsprechen 1,188 Grm. Chlor, also fast das Dreifache von der Chlormenge (0,420), die wir aus dem durch wasserfreien Aether gefällten Salmiak berechneten.

2) Es berechnet sich $a = 0{,}1611$ Grm. Chlor, während in dem durch wasserfreien Aether zersetzten Chlorhydrobenzamid 0,452 Grm. Chlor enthalten sind.

3) In diesem Versuch ist a = 0,1122 und in dem durch wasserfreien Aether zersetzten Chlorhydrobenzamid sind 0,322 Grm. Chlor enthalten.

Alle drei Analysen haben fast genau $^1/_3$ des Chlors in Form von Salmiak von dem im Chlorhydrobenzamid enthaltenen Chlor gegeben :

1) 3 × 0,420 = 1,260; 1,188
2) 3 × 0,1611 = 0,4833; 0,452
3) 3 × 0,1122 = 0,3366; 0,322.

Das Oel, welches beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, konnte durch fractionirte Destillation annähernd in zwei Producte getrennt werden, von denen das eine bei 183°, das andere zwischen 188 und 192° siedete. — Das letztere war Benzonitril allen Eigenschaften nach, und bei der Analyse lieferten 0,243 Grm. 0,7186 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser, also 80,7 pC. C und 5,3 pC. H, während sich für Benzonitril 81,5 pC. C und 4,8 pC. H berechnen.

Das bei 183° siedende Oel enthielt Chlor, welches aber erst nach dem Glühen mit Kalk nachweisbar war; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden aus 0,220 Grm. erhalten 0,6135 Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser; gefunden wurden also 76,0 pC. C und 5,5 pC. H; die Formel $C_{42}H_{17}ClN_2$ verlangt 75,9 pC. C und 5,1 pC. H.

Es wäre demnach isomerisch mit dem früher beschriebenen gechlorten Hydrobenzamid, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dafs es mit Wasser in kurzer Zeit sich unter Bildung von Bittermandelöl (an der Reaction mit saurem schwefligsaurem Natron erkannt) und Benzonitril (entwickelt beim Glühen mit Kali Ammoniak) zerlegt und wenn es längere Zeit an feuchter Luft stehen bleibt Krystalle von Benzoësäure (durch Analyse des Silbersalzes constatirt)

absetzt. Vielleicht zerlegt sich die Verbindung mit Wasser nach der Gleichung:

$$C_{42}H_{17}ClN_2 + 4\,HO = 2\,C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_5N + NH_4Cl$$

Bittermandelöl Benzonitril.

Göttingen, 19. April 1859.

Einige Beiträge zur näheren Kenntnifs der Säuren des Phosphors und Arseniks;

von Dr. *L. Hurtzig* und Dr. *A. Geuther.*

---

1. *Ueber die Umwandlung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure auf nassem Wege und einige neue phosphorsaure Silberoxydsalze.*

Die Umwandlung der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, namentlich der dreibasischen Säure, in die Pyro- und Metaphosphorsäure geschah bislang nur durch Glühen ihrer neutralen oder sauren Salze; auf *nassem Wege* ist dieses, so viel uns bekannt, bis jetzt nicht gelungen, sondern man hat nur das Umgekehrte erreicht, die Verwandlung der Meta- und Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche. Die Lösung dieses Problems schien uns möglich und wir können mittheilen, dafs in dem dreibasischen Silbersalze wir die Verbindung kennen gelernt haben, wodurch die Bildung der Pyrophosphorsäure aus gewöhnlicher auf nassem Wege gelingt.

Berzelius *) fand, dafs das gelbe phosphorsaure Silberoxyd sich leicht in überschüssiger wässeriger *c*Phosphor-

---

*) Jahresber. XIV, 141.

säure löst, bei deren Abdampfen er ein Silbersalz in farblosen Krystallen erhielt, das sich mit Wasser aber sogleich wieder unter Bildung des gelben Salzes zersetzte. Schwarzenberg*), in seiner Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze, bestätigte die Löslichkeit der dreibasischen Salze in überschüssiger Phosphorsäure, erhielt aber beim Verdunsten der Lösung des Silbersalzes über Schwefelsäure keine Krystalle, sondern eine dicke syrupartige Masse, aus welcher Aether unter beträchtlicher Erhitzung ein weifses Krystallpulver ausschied, das sich am Lichte schwärzte und mit Wasser sogleich in gelbes Salz zerfiel. Seine Analyse ergab dafür die Formel : 2 AgO, HO, PO^5.

In unseren Versuchen wandten wir wohl ausgewaschenes gelbes Silbersalz und reine, durch Oxydation von Phosphor mittelst Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure an. Wir lösten in einem Becherglase so viel des gelben Silbersalzes in Phosphorsäure, als gelöst wurde, indem wir auf dem Sandbade erwärmten. Bei weiterem Eindampfen schieden sich nach einiger Zeit wenige weifse Krystallblättchen aus, die wir so gut es ging von der Flüssigkeit befreiten und zuletzt zwischen Fliefspapier abprefsten.

0,3665 Grm. derselben über Schwefelsäure getrocknet verloren beim Glühen 0,0095 Grm. = 2,59 pC. Wasser; hierauf in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt lieferten sie 0,3035 Chlorsilber = 0,246 Grm. = 67,18 pC. Silberoxyd.

Die obige Formel von Schwarzenberg erfordert hingegen 2,88 pC. Wasser und 74,26 pC. Silberoxyd. Der Grund der Abweichung konnte entweder in anhängender Phosphorsäure gesucht werden, oder aber es war denselben ein Silbersalz von geringerem Silbergehalt als das dreibasische

*) Diese Annalen LXV, 133.

phosphorsaure Silber beigemengt. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde deſshalb noch längere Zeit fort in der Wärme behandelt. Sie setzte beim Erkalten keine Krystalle mehr ab, sondern bildete nur einen zähen Syrup. Er wurde nun mit Aether übergossen, wobei sich letzterer bis zum Sieden erhitzte, und es schied sich ein weiſses krystallinisches Pulver ab, das mit Alkohol bis zur gänzlichen Entfernung der überschüssigen Phosphorsäure abgewaschen wurde. Dasselbe blieb mit Wasser behandelt *unverändert*, löste sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak und schmolz noch unter der Glühhitze ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weiſsen strahligen Masse erstarrte. Mit neutralem *c* phosphorsaurem Natron gekocht wurde es in gelbes dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd verwandelt; die darüber befindliche Flüssigkeit fällte, wenn eine zur völligen Zersetzung des *c* phosphorsauren Natrons hinreichende Menge Silbersalz angewandt worden war, salpetersaure Silberlösung *weiſs*. Das so erhaltene Salz zeigte also alle Eigenschaften des *pyrophosphorsauren* Silberoxyds, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

I. 0,587 Grm. bei 110° getrockneter Substanz verloren beim Schmelzen nur 0,004 Grm. = 0,6 pC.; die 0,583 Grm. gaben in Salpetersäure gelöst und durch Salzsäure gefällt 0,5426 Grm. Chlorsilber = 75,25 pC. Silberoxyd. Das Filtrat lieferte nach langem Kochen mit concentrirter Salpetersäure 0,2251 $\dot{M}g^2PO^5$, was 24,74 pC. Phosphorsäure entspricht.

II. 0,4418 Grm. geschmolzener Substanz lieferten 0,4155 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3359 Grm. = 76,03 pC. Silberoxyd, und 0,1650 $\dot{M}g^2\overline{\ddot{P}}$, entsprechend 0,1055 Grm. = 23,87 pC. Phosphorsäure.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
2 AgO	76,57	75,25	76,03
PO^5	23,43	24,74	23,87
	100,00	99,99	99,90.

Was nun den Vorgang bei der Bildung des pyrophosphorsauren Silbers aus dreibasischem phosphorsaurem Silberoxyd auf *diese* Weise anlangt, so ist das krystallisirte saure Salz von der empirischen Formel $\dot{A}g^2 . \dot{H} . \overline{\dddot{P}}$ als das vermittelnde Glied zu betrachten. Dasselbe entsteht zuerst, indem 2 Atome dreibasisches gelbes Silbersalz sich mit 1 Atom dreibasischer Phosphorsäure verbinden : $3 (\dot{A}g^2 . \dot{H} . \overline{\dddot{P}}) = 2 \dot{A}g^3\overline{\dddot{P}} + \dot{H}^3\overline{\dddot{P}}$. — Durch weitere vereinigte Einwirkung der Wärme und überschüssiger Phosphorsäure wird das Wasser dieser Verbindung ausgetrieben, während die Phosphorsäure verbunden bleibt.

$$2 \dot{A}g^3\overline{\dddot{P}} + \dot{H}^3\overline{\dddot{P}} = 3 \dot{A}g^2\overline{\dddot{P}} + 3 \dot{H}.$$

Die gewonnenen Resultate legten es nahe, zu untersuchen, ob durch ähnliche Behandlung des *pyrophosphorsauren* Silberoxyds mit dreibasischer Phosphorsäure nicht metaphosphorsaures Silberoxyd darstellbar sei. Eine Verwandlung des pyrophosphorsauren Silberoxyds hierbei in ein anderes, zunächst wohl saures Salz schienen die Resultate unserer Analyse, wobei etwas Wasser, Phosphorsäure zu viel und Silber zu wenig gefunden wurde, sogar anzudeuten.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd löst sich sehr leicht in wässeriger *c*Phosphorsäure; eine gesättigte Lösung davon wurde während zweier Tage etwa allmälig durch stetes Erwärmen auf dem Sandbade und zuweiliges Kochen concentrirt. Als die Flüssigkeit nach einiger Zeit der Behandlung wieder erkaltete, bildeten sich in derselben kleine Krystalle; da ihre Menge indefs unbeträchtlich war, wurde, ohne auf sie Rücksicht zu nehmen, die Erwärmung weiter fortgesetzt.

Die Flüssigkeit, welche nun eine zähe Syrupconsistenz angenommen hatte, wurde mit Aether behandelt. Dabei schied sich ein weifses krystallinisches Pulver aus, das zuerst durch Waschen mit absolutem, dann gewöhnlichem Alkohol von seiner anhängenden Phosphorsäure befreit wurde. Der Alkohol zeigte zuletzt keine saure Reaction mehr.

Nach dem Trocknen stellte das Salz ein weifses Pulver dar, das ziemlich leicht in Salpetersäure löslich war, durch Wasser aber in ein saures Silbersalz und in pyrophosphorsaures Silberoxyd zerlegt wurde : denn der unlösliche Theil wurde, mit mäfsig concentrirter *c*phosphorsaurer Natronlösung gekocht, gelb, und es lieferten bei der Analyse 0,7120 Substanz (die nach dem Trocknen bei 110° bis zum Schmelzen erhitzt nichts am Gewicht verlor) 0,667 Grm. Chlorsilber, was 0,5392 Grm. = 75,73 pC. Silberoxyd entspricht. Behandelt man das Salz aber sogleich mit mäfsig concentrirter Lösung *c*phosphorsauren Natrons, so erleidet dasselbe, obgleich die Lösung sauer reagirend wird, *keine* Umwandlung in das gelbe *c*phosphorsaure Silberoxyd, selbst nicht nach längerem Kochen. Der durch Wasser bewirkte saure Auszug verhält sich wie eine gesättigte Lösung von pyrophosphorsaurem Silberoxyd in Phosphorsäure, indem auf Zusatz von *c*phosphorsaurem Natron weifses Silbersalz in beiden Fällen abgeschieden wird. Diese Reaction beruht darauf, dafs sich saures *c*phosphorsaures Natron bildet und also das Lösungsmittel dem Silbersalz entzogen wird. Als die mit Wasser erhaltene saure Flüssigkeit eingedampft wurde, schieden sich kleine gelbliche Krystalle aus, deren Menge leider so gering war, dafs keine Analyse davon gemacht werden konnte, vermuthlich aber allmälig abgeschiedenes dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd waren.

Beim Erhitzen für sich fängt das bei 110° getrocknete Salz erst in viel höherer Temperatur (etwa 180°, wobei es

gelb wird) an, Wasser zu verlieren, über 200° schmilzt es unter Schäumen zu einem schmutziggrünen Glase und verliert immer mehr Wasser, bis es in der Rothglühhitze völlig wasserfrei wird und sich so als eine hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein fast völlig weifses, amorphes, rissig werdendes Glas giebt, darstellt. Nach dem Auflösen desselben mit Salpetersäure findet sich der Porcellantiegel bedeutend angegriffen.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,572 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bis zum Schmelzen erhitzt 0,0265 Grm. = 4,63 pC. als Wasser und lieferten mit Salpetersäure wieder gelöst 0,3751 Chlorsilber = 53,04 pC. Silberoxyd, und 0,364 $\dot{M}g^2\dddot{\bar{P}}$ = 40,79 pC. Phosphorsäure.

II. 0,9820 Grm. bei 110° getrockneter Substanz verloren bis zur völligen Entwässerung 0,0545 Grm. = 5,55 pC. Wasser; sie lieferten in Salpetersäure gelöst 0,6725 Grm. Chlorsilber, entsprechend 55,35 pC. Silberoxyd.

Da diese Resultate, welche wir weiter unten zur Aufstellung einer Formel benutzen werden, anzeigten, dafs bei der Dauer unserer Einwirkung noch keine Verwandlung des pyrophosphorsauren Silberoxyds in ein metaphosphorsaures Salz gelungen war, so wiederholten wir nochmals den Versuch mit Anwendung etwas gröfserer Mengen. Wir liefsen fast 14 Tage lang die Wärme, die zuletzt 180° betrug, auf die Lösung des pyrophosphorsauren Silberoxyds in gewöhnlicher Phosphorsäure einwirken, nach welcher Zeit sich ein krystallinischer Absatz eines grauweifsen Salzes bildete. Die überstehende syrupartige Flüssigkeit wurde so viel wie möglich durch Ablaufenlassen davon getrennt und derselbe sodann mit Aether und später mit Alkohol gewaschen, bis das Ablaufende keine saure Reaction mehr zeigte. Aus der syrupartigen abgegossenen Flüssigkeit wurde durch Aether

ein weifses krystallinisches Pulver gefällt, dem durch weiteren Aether und hernach Alkohol die anhängende Phosphorsäure völlig entzogen weeden konnte.

Was zuerst die ausgeschiedene Verbindung anlangt, so unterschied dieselbe sich von der aus der Lösung durch Aether gefällten nur durch die leichte Veränderung, welche das Licht bewirkte; sie wird durch dasselbe nämlich ungemein leicht geschwärzt. Ihr Verhalten gegen Wasser, *c* phosphorsaures Natron und beim Erhitzen stimmen vollkommen mit der durch Aether aus der darüber befindlichen Flüssigkeit ausgeschiedenen Verbindung : es ist bei beiden das nämliche, wie wir es für die Verbindung, welche bei der ersten Darstellung erhalten wurde, mitgetheilt haben.

Ihre Zusammensetzung jedoch weicht wesentlich von der des durch Aether abgeschiedenen Salzes ab.

0,6155 Grm. Substanz bei 110° getrocknet verloren bis zum angehenden Schmelzen zu dem schmutziggrünen Glase erhitzt (225° im Metallluftbade) 0,0135 Grm. = 2,19 pC. Wasser, sodann bis zur Rothgluth erhitzt weitere 0,0120 Grm. = 1,95 pC.; also im Ganzen 0,0255 Grm. = 4,14 pC. Wasser.

Die 0,5900 Grm. der wasserfreien geschmolzenen Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und gaben 0,4595 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3714 Grm. = 60,34 pC. Silberoxyd, und 0,3315 Grm. $\dot{Mg}^2\overline{\dot{P}}$, entsprechend 0,21204 Grm. = 34,45 pC. Phosphorsäure. Daraus leitet sich die empirische Formel : $\dot{Ag}\dot{H}, \overline{\dot{P}}$ ab.

	berechnet	gefunden
$\dot{Ag}$	59,18	60,34
$\dot{H}$	4,59	4,14
$\overline{\dot{P}}$	36,23	34,45
	100,00	98,93.

Die Analyse der mit Aether ausgeschiedenen Verbindung der zweiten Darstellung gab folgende Resultate :

III. 0,6750 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz hatten nach dem völligen Schmelzen zum schmutzig grün-gelben Glase 0,014 Grm. = 2,07 pC. Wasser verloren; beim Erhitzen hierauf bis zur Rothgluth weitere 0,023 Grm. = 3,41 pC., also im Ganzen 0,0370 Grm. = 5,48 pC. Wasser.

IV. 0,7500 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben in Salpetersäure gelöst 0,4940 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3993 Grm. = 53,24 pC. Silberoxyd, und 0,4760 Grm. $\dot{Mg}^2\dddot{\bar{P}}$; entsprechend 0,3045 Grm. = 40,60 pC. Phosphorsäure.

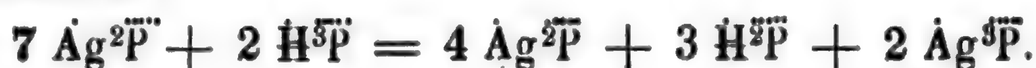
Diese Resultate, im Verein mit den früher unter I und II angeführten, ergeben für die mit Aether ausgeschiedene Verbindung die empirische Formel : $\dot{Ag}^4\dot{H}^5, \dddot{\bar{P}}^5$.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
$\dot{Ag}^4$	53,71	53,04	55,35	—	53,24
$\dot{H}^5$	5,20	4,63	5,55	5,48	—
$\dddot{\bar{P}}^5$	41,09	40,79	—	—	40,60
	100,00.				

Was nun den Zusammenhang der beiden Verbindungen, sowohl ihrer Zusammensetzung : $\dot{Ag}\dot{H}, \dddot{\bar{P}}$ und $\dot{Ag}^4\dot{H}^5\dddot{\bar{P}}^5$, als ihrer Bildungsweise nach, betrifft, so ist derselbe folgendermafsen einfach zu erkennen. Wir wissen, dafs das dreibasische gelbe phosphorsaure Silberoxyd mit gewöhnlicher Phosphorsäure ein saures Salz bildet. Die Bildung eines solchen bei dem pyrophosphorsauren Silberoxyd kann nicht auffallen, vielleicht aber bedürfte es der Erklärung, woher dann, wenn man das Salz mit der empirischen Formel $\dot{Ag}\dot{H}\dddot{\bar{P}}$ als aus $\dot{Ag}^2\dddot{\bar{P}} + \dot{H}^2\dddot{\bar{P}}$ bestehend betrachten mufs, die Pyrophosphorsäure kommt.

Sicher ist, dafs, wenn gewöhnliche Phosphorsäure auf pyrophosphorsaures Silberoxyd einwirkt, das Silberoxyd nach

den respectiven, durch die Verhältnisse näher bestimmten Verwandtschaften in die beiden Säuren getheilt wird. Etwa so vielleicht :



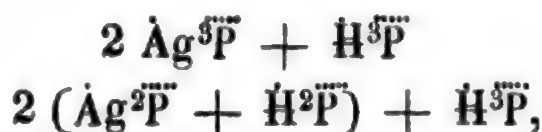
$$7\,\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + 2\,\dot{H}^3\overline{\overline{P}} = 4\,\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + 3\,\dot{H}^2\overline{\overline{P}} + 2\,\dot{A}g^3\overline{\overline{P}}.$$

Es würde dann zunächst freie Pyrophosphorsäure und dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd entstehen; letzteres aber momentan wieder durch den Ueberschufs der vorhandenen dreibasischen Phosphorsäure, so wie durch die Wärme, wie wir oben zeigten, in pyrophosphorsaures Silberoxyd unter Weggang von Wasser verwandelt :

$$2\,\dot{A}g^3\overline{\overline{P}} + \dot{H}^3\overline{\overline{P}} = 3\,\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + 3\,\dot{H}.$$

Das Endresultat der Einwirkung wäre somit *Bildung von freier Pyrophosphorsäure unter Weggang von Wasser.* Letztere nun vereinigt sich eben mit einem Atom des ihr entsprechenden Silbersalzes zu der Verbindung $\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + \dot{H}^2\overline{\overline{P}} = 2\,(\dot{A}g\dot{H},\ \overline{\overline{P}})$, welche sich zum Theil ausscheidet, zum Theil neben gewöhnlicher Phosphorsäure *die* Lösung bildet, aus welcher Aether die Verbindung $\dot{A}g^4\dot{H}^5,\ \overline{\overline{P}}^5$ abscheidet, welche als $2\,(\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + \dot{H}^2\overline{\overline{P}}) + \dot{H}^3\overline{\overline{P}}$ zu betrachten ist.

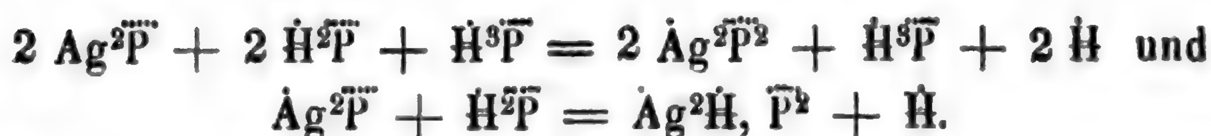
Vergleicht man diese letzte Verbindung ihrer rationellen Formel nach mit der von Schwarzenberg analysirten Verbindung, für welche wir oben die rationelle Formel : $2\,\dot{A}g^3\overline{\overline{P}} + \dot{H}^3\overline{\overline{P}}$ aufgestellt haben :



$$2\,\dot{A}g^3\overline{\overline{P}} + \dot{H}^3\overline{\overline{P}}$$
$$2\,(\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + \dot{H}^2\overline{\overline{P}}) + \dot{H}^3\overline{\overline{P}},$$

so ergiebt sich eine Aequivalenz von $\dot{A}g^3\overline{\overline{P}}$ und $\dot{A}g^2\overline{\overline{P}} + \dot{H}^2\overline{\overline{P}}$, welche dem bekannten Basicitätsgesetz zu gehorchen scheint.

Die für die beiden beschriebenen Verbindungen aufgestellten rationellen Formeln gestatten auch eine völlige Einsicht in ihr sonstiges ähnliches Verhalten; sie geben zugleich Rechenschaft davon, warum zuerst bei der einen Verbindung zwei Fünftheile Wasser weggehen, dem erst später die anderen drei Fünftheile folgen, und warum bei der anderen Verbindung die Hälfte Wasser zuerst ausgetrieben wird :



$$2\,Ag^2\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 2\,\dot{H}^2\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + \dot{H}^3\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} = 2\,\dot{A}g^2\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}{}^2 + \dot{H}^3\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 2\,\dot{H} \text{ und}$$
$$\dot{A}g^2\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + \dot{H}^2\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} = \dot{A}g^2\dot{H}, \overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}{}^2 + \dot{H}.$$

Eine Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure gelang also *nicht* auf diese Weise.

2. *Ueber die arsensauren Silbersalze.*

Zur Verfolgung der Analogie zwischen der Arsensäure und Phosphorsäure war es nicht unwichtig, die eben angeführten Versuche über das phosphorsaure Silberoxyd auch auf das arsensaure Salz auszudehnen, zumal mit Gewifsheit noch keine der Pyro- und Metaphosphorsäure analogen zwei- und einbasischen Arsensäuren bekannt sind.

Zu unseren Versuchen verwandten wir reines braunes arsensaures Silberoxyd und reine Arsensäure, welche letztere aus arseniger Säure, die durch schweflige Säure aus arsensaurer Natronlösung reducirt, dargestellt worden war.

Braunes arsensaures Silberoxyd löst sich leicht in wässeriger Arsensäure. Eine gesättigte Lösung wurde nun in der Wärme behandelt und allmälig eingedampft. Nach längerer, mehrtägiger Digestion schied sich ein weifses Krystallpulver ab, das, da es zwischen Papier abgeprefst und bei gelinder Wärme getrocknet sich in eine schwarze kleberige Masse verwandelte, mit Alkohol bis zur gänzlichen Entfernung der Arsensäure ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Es stellt so ein krystallinisches Pulver dar, öfters mit einem Stich ins Röthliche; beim Trocknen über Schwefelsäure wird es völlig blendend weifs. Von kaltem Wasser wird es langsam, beim Kochen rascher, in sich lösende Arsensäure und braunes Salz verwandelt. Daher kommt es auch, dafs, wenn das mit Spiritus ausgewaschene Salz feucht auf dem Filter längere Zeit an der Luft verweilt, dasselbe braun wird. Da aber die Arsensäure nicht weggeht, so gelingt es leicht, das weifse Salz wieder aus dieser braun gewordenen Masse durch einfaches Trocknen über Schwefel-

säure zu erhalten. Die Zersetzung desselben in braunes arsensaures Silberoxyd und Arsensäure gelingt rasch durch Uebergiefsen mit reiner Natronlauge; die von derselben aufgenommene Arsensäure giebt mit salpetersaurer Silberlösung wieder braunes arsensaures Salz, ist demnach also ganz die nämliche als die angewandte und hat *keine* Verwandlung in eine andere Modification erlitten. In Salpetersäure ist das Salz ziemlich schwer löslich, dagegen sehr leicht in Ammoniak, nach dessen Verdunsten sich hyacinthrothe, strahlig krystallinische Krusten, wahrscheinlich des basischen Salzes, bilden.

Zur Analyse wurde das Salz in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelammonium versetzt, das entstandene Schwefelsilber abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt und durch Salzsäure gefällt. Die schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit wurde nach vorhergegangenem Kochen mit Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation des Schwefelarsens zu Arsensäure behandelt, letztere sodann mit Magnesiasalz gefällt und als 2 MgO, NH^4O, $\text{AsO}^5 + \text{HO}$ gewogen.

0,746 Grm. lufttrockener Substanz (mit röthlichem Stich) verloren durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure (wobei sie blendend weifs geworden war) 0,020 Grm., entsprechend 2,68 pC. Wasser. Da bei weiterem Erhitzen auf 100° so wie auf 240° kein weiterer Verlust erfolgte, so ist das gefundene Wasser als anhängende Feuchtigkeit und das Salz demnach als *wasserfrei* zu betrachten. Ein Schmelzen der Verbindung im unveränderten Zustande gelingt nicht, in hoher Temperatur sublimirt arsenige Säure.

I. 0,691 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,2966 Chlorsilber, entsprechend 34,7 pC. Silberoxyd, und 0,741 Grm. Magnesiasalz, entsprechend 65,7 pC. Arsensäure.

II. 0,644 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz verloren bis auf 240° erhitzt nichts am Gewichte und lieferten 0,6965 Grm. Magnesiasalz, entsprechend 0,42156 Grm. = 65,5 pC. Arsensäure.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel : AgO, 2 AsO^5 ab.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
AgO	33,53	34,7	—
2 AsO^5	66,47	65,7	65,5
	100,00.		

Setterberg giebt an, durch Behandeln des arsensauren Silberoxyds mit Arsensäure farblose Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung AgO, $AsO^5 + 2HO$ erhalten zu haben, welche sich mit Wasser in das braune basische Salz zersetzten. Wir haben dieselben nicht beobachtet.

Unsere Verbindung entspricht einem von Setterberg erhaltenen Barytsalz, welchem die Formel BaO, 2 $AsO^5 + 4HO$ zukommt, nur mit dem Unterschied, dafs unsere Silberverbindung kein Krystallwasser enthält, was nicht auffallen kann. Setterberg vermuthet in jener Barytverbindung die Existenz einer anderen Modification der Arsensäure, was nun wohl, da eine solche nicht in der entsprechenden Silberverbindung existirt, völlig unwahrscheinlich wird.

Durch die Bildung von Salzen nach der Formel : MO, 2 AsO^5 aber weicht die Arsensäure bedeutend von der Phosphorsäure ab und nähert sich in dieser Beziehung mehr der Schwefelsäure, Chromsäure und Wolframsäure.

3. *Ueber die Darstellung der krystallisirten phosphorigen Säure.*

Wird die wässerige Lösung der phosphorigen Säure abgedampft, oder besser über Kalihydrat unter die Luftpumpe gestellt, so erstarrt sie zu farblosen Krystallen. Die Bildung derselben ist jedoch von vielen Zufälligkeiten bedingt, so dafs sie nicht immer leicht erhalten werden. Davy stellte sie zuerst dar und fand ihre Zusammensetzung gleich $PO^3 + 3 HO$.

Die Darstellung dieses Hydrats gelingt leicht auf folgende Weise : Man schüttet auf 3 Aeq. krystallisirter Oxalsäure in einer Retorte 1 Aeq. Phosphorchlorür und richtet den Hals derselben in die Höhe, damit alles verdampfende Phosphorchlorür wieder abfliefsen mufs. Besser ist es, denselben noch mit einem langen abkühlbaren Rohr in Verbindung zu bringen. In der Kälte schon findet heftige Einwirkung statt unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäuregas. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, erwärmt man schwach im Wasserbade, indem man einen Strom trockener Kohlensäure in die Retorte leitet. Die anfangs schaumige Masse verwandelt sich nach und nach in eine klare Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer etwas grau aussehenden strahligen Masse erstarrt.

Dieselbe zerfliefst allmälig an der Luft, ist sehr leicht in Wasser löslich; weit und rasch über ihren Schmelzpunkt erhitzt verwandelt sie sich in Phosphorsäure, unter Abscheidung von Phosphor und Bildung von Phosphorwasserstoff; langsam erhitzt bildet sie weifse Nebel von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 74° C.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

0,7505 Grm. gaben 1,0101 Grm. $\dot{Mg}^2\overline{\ddot{P}}$, entsprechend 0,648 Grm. = 67,36 pC. Phosphorsäure.

Die Abwesenheit von Chlor wurde constatirt.

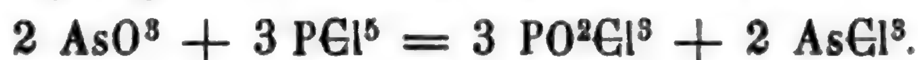
	berechnet	gefunden
PO^3	67,07	67,36
3 HO	32,93	—
	100,00.	

4. *Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf arsenige Säure und Arsensäure.*

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf wasser-

freie Säuren entsteht immer, wie Schiff*) zeigte, Phosphoroxychlorid und das entsprechende Oxychlorid der Säure, und nicht chemische Verbindungen des Chlorids mit der wasserfreien Säure, wie Persoz und Bloch**) früher annahmen.

Für die *arsenige Säure* geben sie an, eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von einem bei 110° liegenden Siedepunkte erhalten zu haben, die als eine chemische Verbindung der arsenigen Säure und des Phosphorsuperchlorids von ihnen betrachtet wurde. Dieselbe war jedenfalls der Hauptsache nach Phosphoroxychlorid, denn bei der Einwirkung beider obiger Körper entsteht nur Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür, welche Verbindungen sich durch fractionirte Destillation trennen lassen. Der Procefs, der mit sehr heftiger Einwirkung beginnt, verläuft demnach nach der Gleichung :



$$2\ AsO^3 + 3\ PCl^5 = 3\ PO^2Cl^3 + 2\ AsCl^3.$$

Das Resultat wird kein anderes, selbst wenn man einen Ueberschufs von arseniger Säure (1 Aeq. AsO^3 und 1 Aeq. PCl^5) anwendet; dieselbe bleibt dann unverändert in der Retorte. Hierbei entsteht also nicht das Oxychlorid der arsenigen Säure. Wir hofften, dasselbe durch directe Vereinigung der beiden Körper, Arsenchlorür und arsenige Säure, darzustellen. In der That fanden wir, dafs letztere sich in ersterem in grofser Menge vollkommen und anfänglich sehr leicht löst, wodurch eine braun gefärbte zähe Masse entsteht, welche beim Erhitzen auf 130° Arsenchlorür abgiebt, unter Hinterlassung eines durchsichtigen harten Glases. Während wir noch damit beschäftigt waren, diese Verhältnisse näher zu studiren, veröffentlichte Wallace***) seine über

*) Diese Annalen CII, 111.

**) Compt. rend. XXVIII, 86 u. 309.

***) Phil. Mag. and Journal of Science Vol. XVI, 358; auch Pharm. Centr. für 1859, 60.

denselben Gegenstand erhaltenen Resultate, nach welchen bei der Einwirkung von Arsenchlorür und arseniger Säure zunächst jene braune zähe Masse entsteht, welcher er die Formel $AsClO^2$ ($= AsCl^3 + 2\,AsO^3$) und den Namen chlorarsenige Säure beilegt, beim Erhitzen derselben aber jene glasige Masse zurückbleibt, die nach ihm $AsClO^2 + 2\,AsO^3$ ($= AsCl^3 + 4\,AsO^3$) ist. Wir haben die Versuche über diesen Gegenstand defshalb nicht weiter fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf *wasserfreie Arsensäure,* welcher Versuch ebenfalls in der Hoffnung, ein Arsenoxychlorid zu erhalten, angestellt wurde, zeigte es sich, dafs unter Freiwerden von Chlorgas nur Arsenchlorür und Phosphoroxychlorid entsteht und der Procefs defshalb nach folgendem Schema verläuft :

$$2\,AsO^5 + 5\,PCl^5 = 2\,AsCl^3 + 4\,Cl + 5\,PO^2Cl^3.$$

Angewandt wurden 3 Aeq. Phosphorsuperchlorid (27 Grm.) und 2 Aeq. wasserfreie Arsensäure (10 Grm.). In der Retorte blieben nach Beendigung des Versuchs 4 Grm. unveränderte Arsensäure; die Gesammtmenge des Destillats wog 28 Grm. — Fand der Verlauf nach obigem Schema statt, so hätten 4,1 Grm. Arsensäure unzersetzt bleiben und das Gewicht des Gesammtdestillats (Arsenchlorür + Phosphoroxychlorid) 29,5 Grm. betragen müssen.

Göttingen, den 19. April 1859.

Ueber directe Verwandlung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs (C^4Cl^6) und Einfach-Chlorkohlenstoffs (C^4Cl^4) in Oxalsäure;

von Dr. *Anton Geuther.*

Die nachfolgenden Versuche, deren Veröffentlichung sich gewisser Gründe halber verzögerte, sind schon im Herbst vorigen Jahres ausgeführt worden *).

Schliefst man 1 Aeq. *Anderthalb-Chlorkohlenstoff* (C^4Cl^6) mit 8 Aeq. gepulverten Kalihydrats in ein Glasrohr ein und erhitzt während mehrerer Tage im Oelbade auf 210 bis 220°, so findet gegenseitige Zersetzung statt : es bildet sich Chlorkalium und *oxalsaures* Kali, ohne irgend welche anderen Nebenproducte. Aber die Umsetzung betrifft immer nur einen geringen Theil des angewandten Materials, so dafs nach dem Oeffnen des Rohrs sich noch viel unveränderter Chlorkohlenstoff und dem entsprechend viel unverändertes Kalihydrat findet. Die verhältnifsmäfsig gröfsten Mengen von Oxalsäure erzielt man noch bei Anwendung nicht sehr weiter Röhren und so viel Mischung, dafs eben das Rohr noch leichtes Zublasen gestattet.

Der gröfste Theil des unveränderten Chlorkohlenstoffs läfst sich mechanisch vom Kali trennen, welch letzteres man

---

*) Fast zu gleicher Zeit hat Berthelot (Ann. chim. phys. [3] LIV, 87; diese Annalen CIX, 121) eine Arbeit publicirt „über die Einwirkung *alkoholischer Kalilösung* auf verschiedene Chlorverbindungen“, worin es am Schlusse heifst : „In der That bildet sich nicht nur unter jenen Umständen aus Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 Kohlensäure C^2O^4, aus Chloroform C^2HCl^3 Ameisensäure C^2HO^3, HO, aus Chlorkohlenstoff C^4Cl^6 Oxalsäure C^4O^6, $2HO$“ u. s. w. — Aufser dieser vergleichenden Erwähnung findet sich dort nichts Näheres über die Oxalsäurebildung angegeben.

in Wasser löst und die Lösung mit Essigsäure schwach sauer macht. Scheidet sich hierbei Kieselsäure aus, so ist selbige natürlich abzufiltriren. Aus dem Filtrat kann man die gebildete Oxalsäure durch Chlorcalcium oder essigsaures Blei fällen.

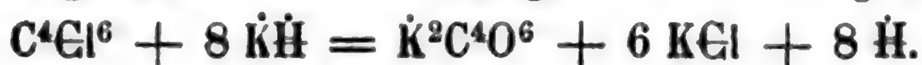
0,7945 Grm. des bei 140° getrockneten Bleisalzes wurden mit Schwefelammonium digerirt und so 0,6535 Grm. getrockneten Schwefelbleies erhalten, was 76,6 pC. Bleioxyd entspricht. Die Formel $PbOC^2O^3$ verlangt 75,6 pC.

Das bei der Analyse erhaltene oxalsaure Ammoniak wurde dazu benutzt, durch Erhitzen daraus *Oxamid* mit all seinen characteristischen Eigenschaften darzustellen.

Ferner konnte das Bleisalz durch Wärme leicht in schwarzes Bleisuboxyd Pb^2O und ein Gasgemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, ohne Auftreten irgend welcher anderen Zersetzungsproducte, verwandelt werden.

0,235 Grm. des bei 105° getrockneten Kalksalzes verloren bei steigender Erhitzung auf 145° 0,027 Grm. Wasser = 11,5 pC. Der oxalsaure Kalk verliert über 100° 12,3 pC. Wasser.

Die Verwandlung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs in Oxalsäure geht demnach nach folgender Gleichung vor sich:



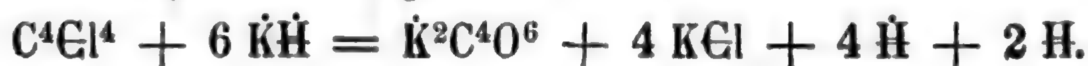
$$C^4Cl^6 + 8\,\dot{K}\dot{H} = \dot{K}^2C^4O^6 + 6\,KCl + 8\,\dot{H}.$$

Schliefst man 1 Aeq. *Einfach-Chlorkohlenstoffs* C^4Cl^4 mit wenigstens 6 Aeq. gepulverten Kalihydrats in ein Glasrohr ein und erhitzt allmälig und längere Zeit auf 200°, so wird unter Wasserstoffgasentwickelung ebenfalls *oxalsaures* Kali gebildet. Und zwar geht hierbei die Umsetzung trotz der dabei stattfindenden nothwendigen Ausscheidung von Wasserstoffgas auffallenderweise viel rascher und leichter von Statten, als es bei Anwendung von Anderthalb-Chlorkohlenstoff der Fall ist, so dafs es leicht gelingt bedeutende

Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Die Anwendung einer höheren Temperatur als 200° mufs vermieden werden, da sonst das Rohr leicht durch die Gasentwickelung im Inneren zertrümmert wird.

Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme wurde unter Explosion und starkem Knall die Spitze abgeworfen. Ein Theil des entweichenden Gases konnte indefs noch aufgesammelt werden; es verhielt sich wie reines Wasserstoffgas. Mit dem Kalihydrat des Rohrs wurde, nachdem es im Wasser gelöst und durch Destillation der noch unzersetzt vorhandene Einfach-Chlorkohlenstoff davon getrennt war, wie oben verfahren. Das Bleisalz zersetzte sich leicht mit Schwefelammonium in Schwefelblei und *oxalsaures* Ammoniak, denn aus letzterem konnte durch Erhitzen Oxamid mit allen Eigenthümlichkeiten dargestellt werden. Ferner verwandelte sich das Bleisalz durch Erwärmen leicht in Bleisuboxyd Pb^2O, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne jegliche andere Producte.

Der Röhreninhalt findet sich gewöhnlich bei Anwendung des Einfach-Chlorkohlenstoffs etwas schmutzig bräunlich gefärbt, welche Farbe sich auch der Lösung mittheilt. Ich kann nicht entscheiden, ob dieselbe ein zufälliger oder nothwendiger Factor der Umsetzung ist. Jedenfalls ist aber sicher, dafs die Menge ihrer Ursache völlig verschwindet gegen die Menge der gebildeten Oxalsäure; der Procefs verläuft demnach in folgender Weise :



$$C^4Cl^4 + 6\,\dot{K}\dot{H} = \dot{K}^2C^4O^6 + 4\,KCl + 4\,\dot{H} + 2\,H.$$

Gewifs wird von dieser einfachen Methode, Chlorverbindungen direct in Säuren überzuführen, in der organischen Chemie noch viele Anwendung gemacht werden können, und es stehen, vorzüglich bei Anwendung kohlenstoffreicherer Verbindungen, interessante Resultate zu erwarten.

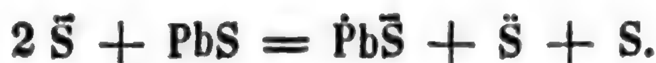
Ueber das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu einigen Schwefelmetallen;

von *Demselben.*

Bringt man trockenes *Einfach-Schwefelkalium* mit überschüssiger flüssiger wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so tritt lebhafte Einwirkung unter Erhitzung ein, es bildet sich saures schwefelsaures Kali und schweflige Säure :

$$5\,\dddot{S} + KS = \dot{K}\dddot{S}^2 + 4\,\ddot{S}.$$

Natürliches *Schwefelblei* PbS verwandelt sich darin langsam in weifses schwefelsaures Bleioxyd, unter Bildung einer blauen Flüssigkeit (Lösung von Schwefel in wasserfreier Säure) :



$$2\,\dddot{S} + PbS = \dot{Pb}\dddot{S} + \ddot{S} + S.$$

Natürliches *Schwefelantimon* SbS^3 löst sich darin rascher mit blauer Farbe, unter Bildung von schwefliger Säure und schwefelsaurem Antimonoxyd, welch letzteres beim Verdünnen der Flüssigkeit als basisches Salz zum Vorschein kommt.

Ohne Einwirkung ist die wasserfreie Schwefelsäure auf *Einfach-Schwefeleisen*, auf *Schwefelkies* und *Kupferkies*.

Göttingen, den 18. April 1859.

Ueber die Einwirkung des Broms und des Chlors auf Holzgeist;

von *S. Cloëz* *).

---

1) Einwirkung des Broms auf Holzgeist. — Wird Brom allmälig zu reinem Methylalkohol gesetzt, so tritt heftige Einwirkung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein. Der zu dem Versuch dienende Holzgeist mufs in einer tubulirten Retorte befindlich sein, an deren Boden man mittelst einer oben trichterförmigen, unten verengten Röhre das Brom fliefsen läfst.

Die bei dieser Einwirkung sich entwickelnden sauren Dämpfe läfst man in eine mittelst Eis abgekühlte tubulirte Vorlage treten; ein Theil dieser Dämpfe verdichtet sich hier zu einer sauren Flüssigkeit, welche unveränderten Holzgeist und Brommethyl in Lösung enthält; der Rest der Dämpfe entweicht in die Luft und besteht aus Bromwasserstoff, welchem eine flüchtige, stark zum Thränen reizende Substanz beigemischt ist.

Auf 1 Gewichtstheil reinen Holzgeist mufs man etwa 10 bis 12 Theile Brom anwenden. Wenn die Einwirkung vollendet ist, zeigt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden : eine saure, specifisch leichtere, besteht aus einer gesättigten wässerigen Lösung von Bromwasserstoffsäure; die andere, specifisch schwerere, ist das hauptsächlichste Product der Operation. Sie ist eine amberfarbige ölige Flüssigkeit, welche, wenn man sie nach mehrmaligem Waschen mit destillirtem Wasser der Luft aussetzt, bald zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt.

---

*) Compt. rend. XLVIII, 642.

Die so entstandenen Krystalle sind noch mit der stark reizenden flüchtigen Substanz imprägnirt, deren Anwesenheit unter den gasförmigen Producten der Einwirkung bereits hervorgehoben wurde. Zum Zweck der Reinigung prefst man die Krystalle zwischen Fliefspapier, um sie vollständig von anhängender Flüssigkeit zu befreien, und behandelt sie dann mit heifsem 95procentigem Alkohol; bei dem Erkalten der filtrirten Auflösung scheidet sich das Product in Form farbloser Prismen ab, welche schönen Salpeterkrystallen ähnlich sehen.

Arbeitet man mit 250 bis 300 Grm. Substanz, welche in einer angemessenen Quantität Alkohol gelöst sind, so erhält man leicht einzelne Krystalle, welche 10 bis 12 Centimeter Länge auf 3 bis 4 Millimeter Dicke haben; es sind gerade-rhombische Prismen, durch vierflächige Pyramiden zugespitzt.

Die procentische Zusammensetzung dieses Products ist dieselbe wie die des Bromals, welches sich bei Einwirkung des Broms auf gewöhnlichen Alkohol bildet; da aber alle seine physikalischen Eigenschaften von denen des Bromals verschieden sind, mufs man es mit einem besonderen Namen bezeichnen, und bis dahin, wo eine zugleich die Formel eines Körpers und sein chemisches Verhalten ausdrückende Nomenclatur aufgefunden sein wird, schlage ich die Benennung *Parabromalid* vor.

Die Zusammensetzung des Parabromalids wird durch die Formel $C_4HBr_3O_2$ oder ein Multiplum derselben ausgedrückt; diese Formel ist aus mehreren Analysen abgeleitet, welche mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt sind.

Die Bildung des Parabromalids bei der Einwirkung von Brom auf Holzgeist findet ganz einfach statt unter Elimination von Wasser und Bromwasserstoff, entsprechend folgender Gleichung :

$$2\ C_2H_4O_2 + 8\ Br = C_4HBr_3O_2 + 2\ HO + 5\ HBr.$$

Das spec. Gewicht des Parabromalids ist = 3,107; es schmilzt bei 67°; es läfst sich nicht unzersetzt überdestilliren, sondern gegen 200° beginnt es sich unter Ausscheidung von Brom und Bromwasserstoff zu zersetzen, und bei noch höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt und bleibt in der Retorte ein reichlicher Rückstand von Kohle.

Das Parabromalid ist in Wasser ganz unlöslich; das beste Lösungsmittel für es ist concentrirter Alkohol, aber auch das Chloroform löst es in grofser Menge.

Durch verdünnte wässerige Kalilösung wird das Parabromalid, wie das damit isomere Bromal, zu ameisensaurem Salz und Bromoform zersetzt. Alkoholische Lösung von Ammoniak wirkt in der Kälte auf es nahezu ebenso wie Kali ein; läfst man aber die Einwirkung bei 100° in geschlossenen Röhren vor sich gehen, so ist die Reaction complicirter, denn dann finden sich aufser dem ameisensauren Ammoniak in der Flüssigkeit auch die Producte, welche bei der Einwirkung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit auf das Bromoform entstehen, und suspendirt bleibt ein braunes Pulver, welches unreines Cyanhydrin zu sein scheint.

2) Die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist ist bereits von mehreren Chemikern untersucht worden. Als ich diesen Gegenstand einer erneuten Untersuchung unterwarf, stellte ich fest, dafs sich das Chlor hierbei ganz wie das Brom verhält. Man erhält als hauptsächlichstes Einwirkungsproduct eine mit dem Chloral isomere Substanz, das *Parachloralid*, es scheidet sich Wasser aus, und es entwickelt sich viel Chlorwasserstoff welchem Chlormethyl beigemischt ist. Der mit Chlor zu behandelnde Holzgeist mufs möglichst rein sein; es ist namentlich von Wichtigkeit, dafs er vollkommen wasserfrei sei, und um ihn in diesem Zustande zu erhalten, mufs man ihn mehrmals über fein zertheilten Aetzkalk rectificiren.

Das Chlor wird durch den Methylalkohol sofort absorbirt; die Einwirkung geht mit hinlänglicher Heftigkeit vor sich, dafs manchmal Explosionen eintreten. Es ist nothwendig, im zerstreuten Lichte zu operiren und im Anfang den Apparat in angemessener Weise abzukühlen; gegen das Ende der Operation hingegen erhitzt man die Retorte, so dafs das Product in einem Strom von Chlorgas überdestillirt. Die mit Chlor gesättigte ölige Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volume concentrirter Schwefelsäure gemischt. Nach 24stündiger Berührung mit der letzteren destillirt man sie über Bleioxyd in einem Strome von getrocknetem Kohlensäuregas.

Das Parachloralid ist eine dem Chloral ähnliche Flüssigkeit. Es hat das spec. Gewicht = 1,5765 bei 14°; es siedet bei 182° und destillirt fast ohne einen Rückstand zu lassen; es hat einen erstickenden, dem des gechlorten Ameisensäureäthers $C_6Cl_6O_4$ ähnlichen Geruch; seine Unlöslichkeit in Wasser läfst es in bestimmter Weise von dem Chloral unterscheiden, von welchem es aufserdem durch seinen viel höher liegenden Siedepunkt verschieden ist. Zu den fixen Alkalien und zu alkoholischer Ammoniakflüssigkeit verhält es sich dem Parabromalid ganz entsprechend.

Die Formel $C_4HCl_3O_2$ des Parachloralids repräsentirt vermuthlich nur 2 Volume Dampf; dasselbe gilt für die Formel des Parabromalids, welche verdoppelt werden mufs, wenn diese Vermuthung gegründet ist. Es ist diefs noch durch weitere Untersuchungen zu entscheiden. Die Bestimmung der Dampfdichte des Parachloralids bei 265° gab wenig befriedigende Resultate, denn die Flüssigkeit im Ballon veränderte sich unter Färbung und unter Bildung von etwas Chlorwasserstoff.

Zwischen dem Chloral und dem Parachloralid, dem Bromal und dem Parabromalid mufs dieselbe Beziehung bestehen, wie zwischen dem gewöhnlichen Aldehyd und seinen

isomeren Modificationen, dem Paraldehyd, dem Metaldehyd und dem Elaldehyd; leider kann, da das Aequivalentgewicht dieser Substanzen nicht in sicherer Weise festgestellt ist, auf Grund dieser Beziehungen Nichts in Hinsicht auf das Aequivalentgewicht der beiden neuen Körper gefolgert werden, welche in dieser Mittheilung beschrieben wurden.

Ueber das Chinovin;

mitgetheilt von *H. Hlasiwetz.*

Indem ich vor einiger Zeit eine vor 9 Jahren begonnene Untersuchung über das Chinovabitter wieder aufnahm *), fand ich, dafs dasselbe, in Weingeist gelöst, durch die Einwirkung des salzsauren Gases einer Spaltung in eine Zuckerart und eine krystallisirte Säure fähig ist, dafs also dieser, bis dahin seiner Constitution nach ziemlich unverständliche Körper in die Masse der Glucoside zu reihen ist.

Ich übergab von da an, anderweitig viel beschäftigt, die nähere Untersuchung dieser Spaltungsproducte Herrn Dr. v. Gilm, und von ihm sind die nachstehenden Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt.

Dieselben sind zudem im Interesse des Herrn Prof. Rochleder in Prag unternommen, welcher, in einem umfassenden Studium der chemisch-physiologischen Verhältnisse der Entwickelungsphasen des Kastanienbaums begriffen, während desselben mehrere Körper entdeckte, die, wenn nicht identisch mit dem Chinovin, so doch ihm in hohem Grade

*) Vgl. Sitzungsberichte der kais. Acad. in Wien, Bd. XIX.

verwandt sein müssen und von deren näherer Zusammensetzung Vieles in der Auffassung einiger anderer zusammengehöriger Substanzen abhing.

Er hatte die besondere Güte, die nöthige Quantität des Materials zur Verfügung zu stellen, wofür ihm hier der verbindlichste Dank abgestattet sei.

Das Chinovin *) wird behufs seiner Zersetzung in starkem Weingeist gelöst und in die Lösung getrocknetes salzsaures Gas eingeleitet.

Die Flüssigkeit erhitzt sich bald und schnell scheidet sich dann ein weifses Krystallmehl aus, welches man nur abzufiltriren und mit schwachem Weingeist nachzuwaschen braucht, um es schon von ziemlicher Reinheit zu besitzen. (Kühlt man die Chinovinlösung während des Durchstreichens der Salzsäure künstlich ab, so bleibt die längste Zeit alles scheinbar unverändert; so wie aber die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit erwärmt wird, beginnt die Zersetzung und schreitet so schnell vor, dafs in wenigen Minuten sie auch beendigt ist.)

Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt. Sie bedürfen zu ihrer Lösung grofse Mengen Alkohol und anhaltendes Kochen.

Die weingeistige Lösung mufs dann durch Destillation concentrirt werden, und wenn die Hauptmasse des Alkohols entfernt ist, fällt der Körper wieder als sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stofsen der Flüssigkeit verursachend.

Auf einem Filter gesammelt und getrocknet bildet er ein blendendweifses, glänzend krystallinisches lockeres Pulver.

---

*) Dieser Name, irre ich nicht, zuerst von Löwig gebraucht, scheint passender als Chinovabitter oder Chinovasäure, welcher letztere eine Unrichtigkeit einschliefst.

Diesem Körper, der eine wenn gleich schwache Säure ist, gebührt, wenn man nicht wieder einen besonderen Namen einführen will, der Name „Chinovasäure", mit dem man bisher das Glucosid zu bezeichnen pflegte, wohl am meisten, und es sei erlaubt, ihn unter demselben fortzuführen.

Das Verhältnifs ist dann : Chinovin (Chinovabitter) = Chinovasäure + Zucker (minus Wasser).

Die kleinen glänzenden Krystalle der Chinovasäure gehören nach der gefälligen Bestimmung des Hrn. Prof. Grailich in das rhombische System, und erscheinen in nahezu regulär sechseckigen Umrissen. Die Blättchen sind sämmtlich parallel einer Pinakoïdfläche. Der Unterschied vom hexagonalen System läfst sich mit aller Sicherheit nachweisen.

Die Krystalle sind oft granulirt und wachsen häufig zu kleinen körnigen Gruppen zusammen. Die kleinsten Blättchen scheinen noch Zwillingslamellen zu enthalten. Bei 350facher Vergröfserung wurde an einem Blättchen von etwa $^1/_{150}$ Linie Durchmesser die lebhafteste Zeichnung, wie z. B. an Strontiumplatincyanür, wahrgenommen.

Die Chinovasäure ist in Wasser unlöslich und geschmacklos. Sie löst sich auch in kaltem Weingeist sehr wenig. Zu vollständiger Lösung gehört viel siedender Alkohol. Sie fällt aus solcher Lösung erst heraus, wenn die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft ist. Wenig löslich in Aether. In Ammoniak löst sie sich leicht und eben so in verdünnten Alkalien. Diese Lösungen haben einen aufserordentlich bittern Geschmack.

Die Ammoniaklösung wird von Salzen der schweren Metalle gefällt. Zersetzt man die Ammoniaklösung mit einer Säure, so fällt die Chinovasäure als gallertartige voluminöse Masse heraus. Beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit wird sie pulverig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

Auf Platin erhitzt schmilzt die Säure und erstarrt rissig. Höher erhitzt stöfst sie einen, wie Weihrauch riechenden Dampf aus, brennt mit Flamme und hinterläfst keinen Rückstand. Bezüglich der Elementaranalyse gehört sie zu den schwierig vollkommen verbrennlichen Substanzen.

Die nachstehenden Analysen sind mit Substanzen von verschiedener Bereitung bei 100° getrocknet (sie kann bis 140° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden), mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom oder mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I.	0,2987	gaben	0,8061	CO_2	u.	0,2655	HO.
II.	0,2690	„	0,7265	„	„	0,2402	„
III.	0,3527	„	0,9471	„	„	0,3068	„
IV.	0,2684	„	0,7215	„	„	0,2367	„
V.	0,2674	„	0,7233	„	„	0,2408	„
VI.	0,2667	„	0,7227	„	„	0,2396	„
VII.	0,2287	„	0,6122	„	„	0,2015	„

In 100 Theilen :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{48}	288	73,84	73,59	73,65	73,23	73,31	73,77	73,90	73,73
H_{38}	38	9,74	9,80	9,92	9,66	9,80	10,00	9,98	9,78
O_8	64	16,42	—	—	—	—	—	—	—
	390.								

Kaliverbindung. — Versetzt man eine concentrirte Ammoniaklösung der Chinovasäure mit starker Kalilauge, so entsteht eine voluminöse kleisterartige Ausscheidung des Kalisalzes. Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine verdünnte klare Lösung der Säure in Kalilauge in einer Silberschale concentrirt. Nach einiger Zeit beginnt eine gallertartige Masse des Salzes herauszufallen. Sie wurde sofort durch Leinen abgeprefst und dann in einer Schraubenpresse so stark geprefst, dafs sie trocken und zerreiblich erschien.

Eine weitere Reinigung ist bei dem Salz wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich.

Es hält sehr hartnäckig Wasser zurück und scheint die letzten Mengen erst zu verlieren, wenn es dem Punkt seiner Zersetzung nahe ist. Die Analysen beziehen sich auf ein Salz, welches bei 160° getrocknet war. Höher erhitzt begann es sich zu färben.

0,2771 gaben 0,5904 CO_2 u. 0,1960 HO.

0,2681 „ 0,0966 KO, SO_3.

Die Formel ($C_{48}H_{36}K_2O_8$ + 3 aq.) verlangt :

	Rechnung	Versuch
C	58,41	58,11
H	7,91	7,80
KO	19,06	19,10.

Das *Natronsalz* entsteht unter denselben Bedingungen wie das Kalisalz und gleicht ihm in allen seinen Eigenschaften.

Baryt-, Kalk- und *Strontianverbindungen* entstehen, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Lösungen der Chloride dieser Metalle versetzt. Sind die Lösungen nicht sehr concentrirt, so erfolgt die Ausscheidung nicht sogleich. Aus concentrirten oder erwärmten Flüssigkeiten scheiden sie sich als durchscheinende, gallertartige Niederschläge aus.

Silbersalz. — Die Ammoniaklösung der Chinovasäure giebt mit Silbernitrat einen sehr voluminösen Niederschlag, der gegen den Einflufs des Lichts äufserst empfindlich ist. Im Dunkeln sorgfältig gewaschen, zuerst unter der Luftpumpe und dann bei 120° getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung :

0,3400 gaben 0,5930 CO_2 u. 0,1945 HO.

0,3620 „ 0,1279 Ag.

Nach der Formel $C_{48}H_{36}Ag_2O_8$ hat man :

	berechnet	gefunden
C	47,68	47,56
H	5,96	6,35
Ag	35,76	35,33.

Kupferverbindung. — Die hellblaue copiöse Fällung, welche auf Zusatz von Kupfervitriol zu einer ammoniakalischen Chinovasäurelösung entsteht, ist ein Kupfersalz der Säure mit einem grofsen Gehalt an Kupferoxydhydrat. Sie schliefst auch viel Wasser ein, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden kann.

Bei 120⁰ getrocknete Substanz gab die nachstehenden Zahlen. Höher erhitzt wird die Verbindung bald braun.

0,2676 gaben 0,3406 CO_2.

0,3750 „ 0,1402 CuO.

Diese Zahlen lassen sich ungefähr auf die Formel :

$$C_{48}H_{36}Cu_2O_8 + 6\ CuO,\ HO + 10\ aq.$$

beziehen.

	berechnet	gefunden
C	34,54	34,71
CuO	38,09	37,38.

Die Chinovasäure ist eine schwache aber sehr beständige Säure. Sie zersetzt, indem sie sich darin löst, die kohlensauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten das Ammoniak und trocknet zu einem Firnifs ein.

Salzsäure, selbst kochende Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, sind fast ohne Wirkung auf Chinovasäure. Von Schwefelsäure wird sie gelöst, Wasser fällt sie aus der Lösung wieder. Bei der trockenen Destillation in einer Retorte bildet sich zuerst ein nach Terpentinöl riechendes, dünnflüssiges Oel, bald darauf treten Dämpfe auf, die den Geruch des Weihrauchs verbreiten, und im Retortenhalse

condensirt sich ein bernsteingelbes, dickliches, harziges Liquidum.

Mit Phosphorsuperchlorid zusammengerieben oder in einem Kölbchen gelinde erwärmt, verflüssigt sich die Chinovasäure, unter Entwickelung von Salzsäure. Führt man in der Wärme die Reaction zu Ende und destillirt dann, indem man die Temperatur des Bades auf 110° (Siedepunkt des Phosphoroxychlorids) erhält, so geht eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, der Rückstand in der Retorte wird dicklich und färbt sich nach und nach schön und tief violett. Höher erhitzt geräth er ins Schäumen, es entwickeln sich saure Dämpfe, ohne dafs etwas Nennenswerthes destillirt, und endlich hat man eine zähe halbkohlige Masse als Rest. Behandelt man die violette Masse, ohne sie erhitzt zu haben, mit Weingeist, so zersetzt sie sich gleichfalls; Wasser fällt aus solcher Lösung nur etwas gefärbte Chinovasäure.

Der Character der Chinovasäure ist der der sogenannten Harzsäuren, mit welchen man sie unbedenklich zusammenstellen könnte, wären ihre Löslichkeitsverhältnisse nicht so sehr abweichend. Indem man nach einem näheren Vergleich der Eigenschaften der Chinovasäure mit denen anderer bekannter Verbindungen sucht, findet man sie nirgends in dem Mafse wieder, als bei der von A. W. Hofmann untersuchten Insolinsäure. Mit dieser aber stimmt sie in den meisten Stücken überein, und was noch mehr ist, sie gehört, die Formel $C_{48}H_{38}O_8$ als bewiesen angenommen, mit der Insolinsäure $C_{18}H_8O_8$ in eine homologe Reihe.

Der Zucker. — Die mit Salzsäure stark imprägnirte alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die Chinovasäure abgeschieden wurde, nimmt bald eine bräunliche Farbe an: die Wirkung der Salzsäure auf die darin befindliche Zuckerart. Sie mufs defshalb rasch von der Salzsäure befreit werden. Diefs geschah einmal nach der Methode von Roch-

leder*), und zum andern in folgender Weise. Der sehr saure Alkohol wird mit wasserfreiem kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation versetzt, filtrirt, ein wenig mit stärkstem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade vollkommen eingedampft. Dann wird die dickliche Masse mit Wasser behandelt, das ungelöste Flockige abfiltrirt, neuerdings eingedampft und nun der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Eindampfen und Behandeln mit Alkohol wiederholte man, im Falle die Flüssigkeit gefärbt war; es wurde dann zuvor die wässerige Lösung mit Kohle entfärbt. Statt der Soda bediente man sich mit demselben Erfolg des kohlensauren Bleioxyds.]

Der nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibende Zucker ist nicht Traubenzucker, sondern kommt, ohne damit eine Identität behaupten zu wollen, mit dem Mannitan Berthelot's überein. Er ist unkrystallinisch, hat aber eine Neigung zum Festwerden, ist sehr hygroscopisch, in Alkohol ganz löslich. Sein Geschmack ist fade, schwach bitterlich; beim Erwärmen nimmt man einen caramelartigen Geruch wahr. Seine Lösung reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung nur, wenn sie concentrirt ist. Eine quantitative Bestimmung seiner Menge im Chinovin war darum nicht ausführbar. Bei 100° getrocknet wurde gefunden:

0,2320 gaben 0,3724 CO_2 u. 0,1618 HO.

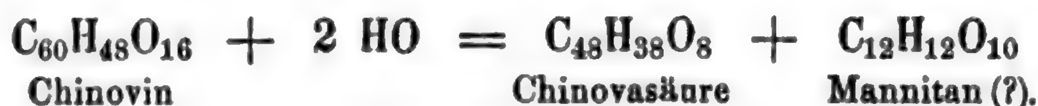
	$C_{12}H_{12}O_{10}$	gefunden
C	43,90	43,34
H	7,37	7,72.

Setzt man ihn sehr anhaltend der Temperatur des Wasserbades aus, so verliert er (wie wenn Mannitan theilweise in Mannid überginge) noch etwas Wasser.

---

*) Wiener Acad. Bericht XXIV. Bd., S. 34.

Benutzt man die im Vorstehenden gegebenen Daten über die Zusammensetzung der Chinovasäure und der damit verbundenen Zuckerart zur Bildung einer Formel für das Chinovin, so gelangt man zu $C_{60}H_{48}O_{16}$, und der Ausdruck seiner Spaltung wird zu :



$$\underset{\text{Chinovin}}{C_{60}H_{48}O_{16}} + 2\,HO = \underset{\text{Chinovasäure}}{C_{48}H_{38}O_{8}} + \underset{\text{Mannitan (?).}}{C_{12}H_{12}O_{10}}$$

Die Analysen Schnedermann's entsprechen dieser Zusammensetzung vollständig *) :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{60}	67,16	67,07	67,04	67,34	67,06
H_{48}	8,95	8,96	8,95	8,91	9,13
O_{16}	23,89	—	—	—	—

Durch anhaltendes Trocknen zwischen 160 bis 180° kann das Chinovin noch Wasser verlieren, wie ich und auch R. Schwarz **) gefunden haben, eine Erscheinung, die sich mit dem Verhalten des sich darin befindenden Zuckers leicht in Einklang bringen läfst.

	$C_{60}H_{48}O_{16}$ — HO		$C_{60}H_{48}O_{16}$ — 2 HO		
	berechnet	gef. Hlasiwetz	berechnet	gef. R. Schwarz	
C	68,31	68,33	69,49	68,90	68,88
H	8,91	9,03	8,88	8,85	8,87.

Es erklärt sich ferner aus der eben dargelegten Zusammensetzung des Chinovins, wie bei der Destillation desselben mit Kalk Metaceton und eine aldehydartige Flüssigkeit entstehen können. Sie kommen auf Rechnung der Zuckerart, während das harzige Destillationsproduct von der Chinovasäure herrührt ***).

*) Diese Annalen XLV, 277. Nach dem Aequivalent des Kohlenstoffs = 6 umgerechnet.

**) Wiener Acad. Bericht 1851, Märzheft.

***) Ebendaselbst.

Ob das Chinovin mit den demselben so sehr ähnlichen und auch in ihrer Zusammensetzung ihm sehr gleichenden Stoffen, welche die Zersetzung des Caïncins (Caïncasäure), Saponins .... liefert, wirklich identisch ist, wird sich jetzt entscheiden lassen, wenn eine wiederholte Untersuchung auch die Identität einer aus denselben zu erhaltenden Chinovasäure feststellt.

Bezüglich des Caïncins habe ich selbst die einer Identität das Wort redende grofse Aehnlichkeit des Spaltungsproductes desselben mit dem Chinovin hervorgehoben *).

Es war damals nicht möglich, mehr der Gründe anzuführen als geschehen; nach dem Vorstehenden wird der wichtigste noch beizubringen sein.

Gewifs ist, dafs die Körper (Caïncin, Saponin) nunmehr schon einer anderen Auffassung unterliegen werden, als bisher. Sie zerfallen mit Säuren in Traubenzucker und einen zweiten Körper, der selbst wieder in seiner Weise ein Glucosid ist.

Die Thatsache also, dafs Glucoside zwei verschiedene Zuckerarten einschliefsen können, wie ich beim Phloridzin zuerst gezeigt habe, erhält dadurch der Beweise mehr, und ich werde Gelegenheit haben, in nächster Zeit noch einen weiteren dafür kennen zu lehren.

*) Wiener Acad. Bericht 1851, Märzheft.

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Aldehyd;

von *Th. Harnitz-Harnitzky* *).

Das Aldehyd der Essigsäure ist, wegen der Verschiedenartigkeit seiner Reactionen und wegen seiner Neigung isomere Substanzen zu bilden, einer der interessantesten Körper der organischen Chemie; doch ist die Kenntnifs desselben noch weit davon entfernt, abgeschlossen zu sein. Mehrere Eigenschaften des Aldehyds liefsen die Mehrzahl der Chemiker es als eine Wasserstoffverbindung des Radicals Acetyl betrachten; Gerhardt drückte diefs aus durch die Formel $\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}$, auf den Typus Wasserstoff bezogen. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Aldehyd, welche von der des ersteren Körpers auf die Alkohole verschieden ist, scheint diese Ansicht zu bestätigen. Aber es giebt andere Reactionen, welche vielmehr das Aldehyd dem Typus Wasser zuzugesellen scheinen; so diejenige, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ausmacht.

Läfst man Chlorkohlenoxyd in einem Ballon auf Aldehyddämpfe einwirken, so tritt eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoff ein; werden die gasförmigen Producte in eine stark abgekühlte Vorlage geleitet, so verdichtet sich hier eine Flüssigkeit, welche bald zu länglichen Blättern erstarrt. Letztere schmelzen ungefähr bei 0° und kommen bei 45° ins Sieden. Die Analyse dieses, durch wiederholte Destillation gereinigten Productes ergab :

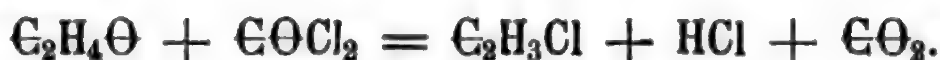
---

*) Compt. rend. XLVIII, 649.

Kohlenstoff	37,92	37,85	37,87
Wasserstoff	4,82	4,79	4,95
Chlor	57,25	57,15	57,09.

Diese Resultate führen zu der Formel C_2H_3Cl, und dieselbe wird durch die, bei 100° bestimmte Dampfdichte bestätigt; gefunden wurde letztere = 2,1887, während sie sich zu 2,1596 berechnet.

Die Bildung dieser Verbindung, ebenso wie die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure (auch letztere habe ich nachgewiesen), läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :



$$C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_3Cl + HCl + CO_2.$$

Diese Reaction läfst sich leicht erklären, wenn man das Aldehyd als dem Typus Wasser entsprechend und dem Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ analog zusammengesetzt betrachtet, während man nach der Voraussetzung, das Aldehyd enthalte Wasserstoff als den einen näheren Bestandtheil, unter den angegebenen Umständen die Entstehung des Körpers $C_2H_4Cl_2$, welchen Wurtz bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Aldehyd erhalten hat, erwarten sollte. — Die neue Verbindung C_2H_3Cl, welche ich vorläufig als *Chloraceten* zu bezeichnen vorschlage, ist mit dem gechlorten Aethylen isomer und zeigt nicht nur die procentische Zusammensetzung sondern auch die Dampfdichte desselben, unterscheidet sich aber von ihm nicht nur bezüglich der physikalischen Eigenschaften, sondern auch in der Art wie Wasser darauf einwirkt. Tropft man Chloraceten in Wasser, so sinkt es darin zu Boden, nimmt Butterconsistenz an und löst sich endlich bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung. Die so erhaltene klare Lösung giebt mit Silbersalzen einen reichlichen Niederschlag, und die überstehende, das überschüssige Silbersalz enthaltende Flüssigkeit giebt, mit Ammoniak versetzt und

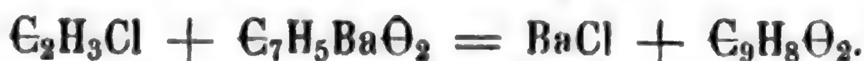
erhitzt, einen Spiegel von reducirtem Silber. Diese beiden Reactionen beweisen, dafs das Chloraceten durch Wasser zu Chlorwasserstoff und Aldehyd zersetzt wird :

$$C_2H_3Cl + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Diese Eigenschaft des Chloracetens, durch Wasser zersetzt zu werden, liefs mich vermuthen, dafs es sich gegen verschiedene organische Substanzen, wie Säuren, Alkohole u. a., entsprechend verhalten und auf diese Art gepaarte Körper oder selbst neue Verbindungen, welche höheren Reihen angehören, bilden möge. Durch diese Vermuthung geleitet liefs ich das Chloraceten auf benzoësauren Baryt in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° einwirken. Die resultirende harte Masse wurde mit Aether behandelt, welcher das unzersetzt gebliebene benzoësaure Salz und das entstandene Chlorbaryum ungelöst liefs. Die eingedampfte Lösung gab breite Krystalle, welche bei Behandlung mit Bleihyperoxyd den Geruch nach bitteren Mandeln entwickelten, was die Anwesenheit von Zimmtsäure anzeigen konnte. Die Verbrennung der krystallisirten Substanz und ihres Silbersalzes bestätigten diese Anzeige auch vollkommen. Ich erhielt :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	42,32	42,35
Wasserstoff	2,70	2,74
Silber	42,00	42,35
Sauerstoff	12,98	12,56
	100,00	100,00.

Die Bildung der Zimmtsäure erklärt sich übrigens aus der Zusammensetzung der auf einander einwirkenden Körper sehr leicht nach folgender Gleichung :



$$C_2H_3Cl + C_7H_5BaO_2 = BaCl + C_9H_8O_2.$$

Es geht somit unter diesen Umständen eine ähnliche Reaction vor sich, wie diejenige ist, nach welcher Bertagnini die Zimmtsäure durch Einwirkung von Chloracetyl auf Benzoylwasserstoff erhielt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs sich andere Säuren entsprechend, wie die Benzoësäure, gegen das Chloraceten verhalten, und dafs man in ähnlicher Weise verfahrend die Palmitinsäure in Oelsäure überführen kann. Diese beiden Säuren stehen nämlich zu einander in derselben Beziehung, wie die Benzoësäure und die Zimmtsäure; die Zusammensetzungsdifferenz ist C_2H_2 :

$C_7H_6O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$
Benzoësäure	Palmitinsäure
$C_9H_8O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$
Zimmtsäure	Oelsäure.

Man hätte auf diese Art ein Mittel, von der Reihe der Säuren $nCH_2 + O_2$ zu der Reihe $nCH_2 - H_2 + O_2$ überzugehen. Es ist diefs der Gegenstand von Untersuchungen, mit welchen ich in Wurtz' Laboratorium beschäftigt bin, dessen wohlwollender Rath mir auch bei der hier mitgetheilten Arbeit nie gefehlt hat.

Das Aequivalent des Albumins und Syntonins und deren Titrirung;

von *C. Boedeker*.

Wer die verschiedenen kleinen Schwierigkeiten und Langweiligkeiten, die mit der gewöhnlichen quantitativen Bestimmungsweise des Albumins verknüpft sind, aus wiederholter Erfahrung kennt, der wird nicht verkennen, dafs es für die physiologische und pathologische Chemie ein will-

kommener Gewinn wäre, wenn eine gute Titrirung für das Albumin ausfindig gemacht würde. Die kleinen Schwierigkeiten, die aus der ersten Forderung bei der gewöhnlichen Bestimmungsweise entspringen, dafs nämlich die Flüssigkeit *nach dem Kochen* weder alkalisch, noch wesentlich sauer sein darf, kann allerdings ein mäfsiger Grad von Sorgfalt leicht überwinden; aber die Zeit, die zum Trocknen eines gewogenen Filters bei 120° C., zum Filtriren des coagulirten Albumins, zu dessen Auswaschen und Trocknen bei 120° C. bis zum constanten Gewicht nöthig ist (hier abgesehen von den weiteren Forderungen, die etwa anhängendes Fett u. dgl. noch mit sich bringen würden), ist für Manchen, wenn nicht unerschwinglich, doch zu lang, als dafs man sie gern daran wenden möchte.

Wenn gleich die im Folgenden angegebene Methode auch noch ihre grofsen Unannehmlichkeiten hat, so glaube ich doch, dafs sie in vielen Fällen, zumal wo es sich mehr um comparative, als um absolute Bestimmungen handelt, willkommen sein dürfte.

Diese Methode stützt sich auf die Fällbarkeit der Proteïnstoffe aus ihrer essigsauren Lösung durch Ferrocyankalium. Es fragte sich nun vor allen Dingen : in welchem Verhältnifs verbinden sich die Proteïnstoffe mit Ferrocyanwasserstoff?

Ich kann für jetzt nur über Albumin und Syntonin die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche mittheilen :

Zuerst ist festgestellt, dafs nach vollständigem Auswaschen des Niederschlages, den Blutlaugensalz in der essigsauren Lösung von Albumin und Syntonin hervorbringt, kein Kalium in demselben nachzuweisen ist; denn das nach dem Verbrennen des Niederschlages zurückbleibende Eisenoxyd zeigt keine Spur von alkalischer Reaction.

Was nun das Verbindungsverhältnifs betrifft, so ergiebt sich diefs aus folgendem :

1. *Albumin.*

a) Serum von Ochsenblut :

α) 10 Cubikcentimeter gaben 0,831 Grm. coagulirtes Albumin, bei 120° C. getrocknet;

β) 20 CC. desselben Serum mit Essigsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium im Ueberschufs versetzt, gaben 1,771 Grm. des Niederschlages von Ferrocyanwasserstoff-Albumin.

b) Hühnereiweifs; das Weifse von drei Eiern wurde mit 500 CC. Wasser und 500 CC. Essigsäure (Acet. concentr.) gelöst und die filtrirte Lösung diente zu den folgenden Proben :

α) 100 CC. der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak fast neutralisirt und gekocht gaben 0,3205 Grm. coagulirtes Albumin, bei 120° C. getrocknet.

β) 30 CC. derselben Lösung, ebenso behandelt, gaben 0,097 Grm., oder berechnet auf 100 CC. Lösung 0,3233 Grm. Albumin.

γ) 100 CC. Lösung, mit Ferrocyankalium gefällt, gaben 0,347 Grm. Hydroferrocyan-Albumin, bei 120° C. getrocknet.

δ) 0,01 Grm. Ferrocyankalium (d. h. *nicht* verwittertes Blutlaugensalz mit seinem vollen Gehalte an Krystallwasser = $K_2Fe, Cy_3 + 3\ HO$) forderte 23 CC. obiger Lösung, um nach anhaltendem Schütteln und sorgfältigem Filtriren eine Flüssigkeit zu erhalten, die weder durch Ferrocyankalium, noch durch die Eiweifslösung getrübt wurde.

c) Hydropisches seröses Transsudat (von Hydrocele herstammend) :

α) 10 CC. mit ein paar Tropfen verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert und gekocht, gaben 0,291 Grm. Albumin.

β) 0,01 Grm. Blutlaugensalz forderte von einer Mischung aus 80 CC. obigen Transsudates mit 20 CC. Essigsäure (Acet. concentr.) und 60 CC. Wasser zur gegenseitigen Ausfällung 5,26 CC., also 2,63 CC. des unvermischten Transsudates.

d) Hydropisches seröses Transsudat (von Ascites herstammend) :

α) 50 CC. gaben 0,236 Grm. Albumin; diefs gäbe für 100 CC. 0,472 Grm. Albumin.

β) 200 CC. gaben 0,882 Grm. Albumin; diefs gäbe für 100 CC. 0,441 Grm. Albumin;

bei *α*) wie bei *β*) war aber keine genügende Filtration zu erreichen; stets ging wieder etwas Albumin durchs Filter, so dafs beide Bestimmungen mit Verlusten behaftet sein mufsten.

γ) 100 CC. mit Essigsäure stark angesäuert, reichlich mit Wasser verdünnt und darauf mit überschüssigem Blutlaugensalz gefällt, gaben 0,543 Grm. bei 120° C. getrockneten Niederschlag von Hydroferrocyan-Albumin.

δ) 100 CC. nochmals, wie in *γ*, gefällt, gaben 0,534 Grm. desselben Niederschlages.

ε) 0,01 Grm. Blutlaugensalz forderten (nach Zusatz von Essigsäure) 14,6 CC. des Transsudates zur gegenseitigen Ausfällung.

e) Albuminöser Harn von Morbus Brightii :

α) 10 CC. gaben 0,183 Grm. Albumin.

β) 0,01 Grm. Blutlaugensalz forderten (nach Zusatz von Essigsäure) in drei Proben 4,2-4,1-4,25 CC. Harn zur gegenseitigen Ausfällung, also im Mittel 4,18 CC. Harn.

Die obigen Resultate finden ihr Verständnifs, wenn man für das Albumin die Formel und das Aequivalent zu

Grunde legt, worauf Lieberkühn*) durch seine Untersuchungen geführt ist. 2 Aeq. der Gruppe $C_{72}H_{56}N_9O_{22}S$, oder ich möchte lieber sagen 1 (zweiatomiges) Aequivalent der Gruppe $C_{144}H_{112}N_{18}O_{44}S_2$ verbindet sich mit 1 Aeq. der zweiatomigen Ferrocyanwasserstoffsäure $H_2, FeCy_3$:

C_{144}	864	H_2	2	K_2	78
H_{112}	112	Fe	28	Fe	28
N_{18}	252	Cy_3	78	Cy_3	78
O_{44}	352		108	3 HO	27
S_2	32				211
	1612.				

Hiernach müssen einerseits aus 1612 Albumin, durch Verbindung mit 108 Ferrocyanwasserstoff, 1720 Hydroferrocyan-Albumin gebildet werden; andererseits müssen 211 Blutlaugensalz 1612 Albumin zur gegenseitigen Ausfällung fordern, wenn der bei 120° C. getrocknete Niederschlag in seiner Zusammensetzung der Formel :

$$C_{144}H_{112}N_{18}O_{44}S_2,\ H_2FeCy_3$$

entspricht. Gehen wir nun davon aus, dafs 1720 Grm. Hydroferrocyan-Albumin 1612 Grm. reines Albumin enthalten, und dafs 211 Grm. Blutlaugensalz 1612 Grm. Albumin zur Ausfällung fordern, so berechnet sich folgendes :

100 CC. der Auflösung enthalten an Albumin in Grammen :

	nach der Wägung des		nach der Titrirung
	coagulirten Albumins	Hydroferrocyan-Albumins	
a)	8,310	8,299	—
b)	0,3205	0,3253	0,332
	0,3233	—	—
c)	2,910	—	2,900
d)	(0,472) †)	0,509	0,515
	(0,441) †)	0,500	—
e)	1,830	—	1,824

*) Pogg. Ann. LXXXVI, 117. 298; im Ausz. : Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1852, 692.

†) Wie schon angegeben, mufsten bei d α wie β Verluste an Albumin stattgefunden haben, zumal bei β.

Geht man andererseits von dem durch directe Coagulation gefundenen Albumingehalte in den Flüssigkeiten a, b und d aus, so berechnet sich nach obigen Grundlagen für die Menge des Hydroferrocyan-Albumins, die aus 100 CC. der betreffenden Lösung erhalten werden mufste :

	gefunden :	berechnet :
a)	8,855	8,868
b)	0,347	0,342
	—	0,345
d)	0,534	(0,471)
	0,543	(0,504).

Die wichtigste Controle für die Titrirung liegt in der Vergleichung der zur Ausfällung von je 0,01 Grm. Blutlaugensalz im Versuche gebrauchten Menge von Albuminlösung mit der nach obigen Grundlagen geforderten und berechneten Menge : geht man von dem durch directe Coagulation gefundenen Albumingehalte aus, so ergiebt sich folgender Vergleich (für d konnte keine directe Coagulation und Wägung des reinen Albumins ausgeführt werden; es ist defshalb hier dafür die Wägung des Hydroferrocyan-Albumins zur Grundlage der Berechnung genommen) :

Zur Ausfällung von 0,01 Grm. Blutlaugensalz ist erforderlich (in Cubikcentimetern) von der Lösung :

		nach der Rechnung :	nach dem Versuche :
b)	*α*)	23,837	23,0
	β)	23,63	—
c)		2,625	2,63
d)	*γ*)	15,28	14,6
	δ)	15,01	—
e)		4,17	4,18.

Wenn die Differenzen, die hier zwischen der berechneten und der gefundenen Zahl auftreten, auch zum Theil in den Fehlerquellen der Titrirung unzweifelhaft begründet sind, so darf man doch nicht vergessen, dafs sich die berechnete Zahl auf eine andere Albuminbestimmung durch Wägung stützt, die auch mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet ist.

2. *Syntonin.*

Zur weiteren Prüfung meiner Methode benutzte ich eine Lösung des Muskelfaserstoffs, die aus dem fein zerhackten Herzmuskel eines Ochsen, nach sehr oft wiederholtem Durchkneten mit Wasser und Auspressen (bis der letzte Auszug weder durch Kochen, noch durch Salpetersäure getrübt wurde), durch Digestion des Rückstandes mit einer Mischung von 2 CC. rauchender reiner Salzsäure und 1000 CC. Wasser bei 40° C. erhalten wurde. Nach 24 Stunden wurde die dickliche Lösung a abgegossen und filtrirt, der Rückstand wurde ausgeprefst und noch einmal mit gleicher Mischung digerirt. Nach 24 Stunden wurde wiederum die dickliche zweite Lösung b auf ein Filter gegossen. Die Analyse dieser Syntoninlösungen ergab folgendes :

a) *α*) 50 CC. mit ein paar Tropfen kohlensaurem Ammoniak fast neutralisirt und gekocht, gaben 0,3115 Grm. bei 120° C. getrocknetes Syntonin, also für 100 CC. 0,623 Grm. Syntonin.

β) 25 CC. gaben 0,155 Grm. Syntonin, demnach für 100 CC. 0,620 Grm. Syntonin.

γ) 100 CC. mit Blutlaugensalz gefällt gaben 0,6425 Grm. Hydroferrocyan-Syntonin.

δ) 0,01 Grm. Blutlaugensalz forderte zur gegenseitigen Ausfällung 25,5 CC. der mit ihrem gleichen Volum Essigsäure (Acet. concentr.) gemischten Lösung, also 12,25 CC. der unvermischten Lösung a.

b) *α*) 100 CC. gaben 0,588 Grm. coagulirtes Syntonin.

β) 25 CC. der Lösung a mit 75 CC. Essigsäure und überschüssigem Blutlaugensalz versetzt, gaben 0,153 Grm. Hydroferrocyan-Syntonin; demnach gäben 100 CC. 0,612 Grm. Hydroferrocyan-Syntonin.

γ) 0,01 Grm. Blutlaugensalz forderten zur gegenseitigen Ausfällung 12,75 CC. der Lösung b.

Wenn nun auch die durch Elementaranalysen gefundenen Zahlen für die procentische Zusammensetzung des Syntonins noch viel zu sehr unter einander abweichen, um diese Frage als abgeschlossen zu betrachten, so kann die wirkliche Zusammensetzung des Syntonins doch nicht viel abweichen von der durch folgende Formel geforderten:

$$C_{144}H_{112}N_{18}O_{42}S.$$

Das Aequivalent und die procentische Zusammensetzung wären hiernach folgende:

C_{144}	864	54,68
H_{112}	112	7,09
N_{18}	252	15,95
O_{42}	336	21,27
S	16	1,01
	1580	100,00.

Vergleicht man hiermit einige der wichtigsten Syntoninanalysen, so stimmen sie meistens ziemlich überein, bis auf ein gewisses minus im Kohlenstoff, wobei sich freilich fragt, ob diefs nicht zum Theil wenigstens auf die schwierige Verbrennlichkeit der Proteïnstoffkohle zu beziehen ist.

	v. Liebig aus Ochsenfleisch:	v. Liebig aus Hühnerfleisch:	v. Baumhauer aus Fischfleisch:	Strecker fand:	Mittel aus Lehmann's Analysen:
C	54,43	55,23	54,70	53,6-54,4	53,8
H	7,37	7,39	7,18	7,2	7,3
N	16,49	15,84	15,41	15,8-16,3	15,8
S	1,08	1,21	1,47	1,0- 1,1	1,1.

Demnach fordert 1 Aeq. = 1580 Gewichtstheile Syntonin zur Verbindung 1 Aeq. = 108 Gewichtstheile Ferrocyanwasserstoff und zur Ausfällung 1 Aeq. = 211 Gewichtstheile Blutlaugensalz, wobei dann 1 Aeq. = 1688 Gewichts-

theile Hydroferrocyan-Syntonin entsteht. Darauf fufsend ergiebt sich folgender Vergleich :

100 CC. Syntoninlösung enthalten in Grammen :			
	nach der Wägung des		nach der Titrirung
	coagulirten Syntonins	Hydroferrocyan-Syntonins	
a)	α) 0,623	0,601	0,611
	β) 0,620	—	—
b)	0,588	0,573	0,587

Bis auf kleine Abweichungen findet sich durch diese Zahlen das obige Aequivalent des Syntonins, wie auch die Anwendbarkeit der Titrirmethode für das Syntonin bestätigt.

Was die Titrirung des Caseïns betrifft, insbesondere in der Milch, so behalte ich mir darüber spätere Mittheilungen vor.

Vorläufig halte ich diese Titrirmethode besonders brauchbar, wo es sich um die täglich sich wiederholende Frage nach dem Grade der Zu- oder Abnahme des Albumingehaltes von Flüssigkeiten handelt, wie etwa im Harn nach Scharlachfiebern, oder bei Morbus Brightii.

Das Verfahren ist folgendes :

1. Man löst 1,309 Grm. gut krystallisirtes, nicht verwittertes Blutlaugensalz in reinem Wasser und verdünnt bis auf 1000 CC.; dann fordert jeder Cubikcentimeter dieser Lösung zur gegenseitigen Ausfällung 0,01 Grm. Albumin.

2. Die Albuminlösung wird mit ihrem gleichen Volum Essigsäure (Acetum concentratum) gemischt und in die eine Burette gefüllt. (Wäre durch die Essigsäure ein Niederschlag gebildet, so wird vorher filtrirt; das Albumin bleibt stets in Lösung durch die stark überschüssige Essigsäure.)

3. Man stellt gleich sechs Filter, aus sehr gutem ausgesucht fehlerfreiem Filtrirpapier, auf, betropft sie im Trichter zuerst mit Essigsäure und übergiefst sie zwei- bis dreimal mit siedendem Wasser; die nachherige Filtration geht dann meistens rascher und vollkommener von statten.

4. Es werden dann 5 CC. Albumin- und eben so viel Blutlaugensalzlösung durch anhaltendes Schütteln gemischt und auf das Filter gegossen. War nun Blutlaugensalz überschüssig, so filtrirt die Mischung leicht klar, blafs gelblich gefärbt und man erkennt leicht, dafs das Filtrat von Blutlaugensalz nicht getrübt, aber von Albumin getrübt oder dick flockig gefällt wird; war aber Albumin im Ueberschufs, so filtrirt die Mischung leicht etwas trübe oder doch sehr langsam; man bemerkt dann oft, dafs nicht blofs Blutlaugensalz mit dem Filtrate Trübung oder Fällung giebt, sondern sonderbarer Weise auch die saure Albuminlösung. Hier mufs ich aber gleich vor einer Täuschung warnen, die leicht dadurch entstehen kann, dafs man der Probe des Filtrates, die man auf überschüssiges Blutlaugensalz prüfen will, zuviel Albumin zusetzt; es bleibt nämlich dann der etwaige Niederschlag von Hydroferrocyan-Albumin im Ueberschufs des Albumins völlig gelöst. Je nach dem Resultate der ersten Probe mischt man dann eine zweite, wobei entweder das Albumin oder das Blutlaugensalz verdoppelt wird. So geht man verdoppelnd weiter, bis man findet, dafs *die* Lösung, von der bisher zu wenig vorhanden war, jetzt im Ueberschufs vorhanden ist; ein neuer Versuch mit einer mittleren Menge zieht die Grenzen enger und enger, bis zur genügenden Schärfe. Selten wird man mehr als fünf oder sechs Proben zu machen haben; kennt man erst einmal annähernd den Albumingehalt der Flüssigkeit, so werden drei oder höchstens vier Proben genügen. Folgendes Protokoll einer Titrirung wird am Einfachsten von dem Gange einen Einblick geben :

50 CC. Bright'scher Harn wurden durch Zusatz von 150 CC. verdünnter Essigsäure auf das Vierfache verdünnt :

Vierfach verdünnter Harn :	Blutlaugensalzlösung :	Im Filtrat bewirkt Albumin :	Blutlaugensalz :
1) 20 CC.	5 CC.	0	Niederschlag
2) „ „	10 „	Niederschlag	0
3) „ „	7,5 „	0	Trübung
4) „ „	8,8 „	0	schwache Trübung
5) „ „	9,4 „	schwache Trübung	0
6) „ „	9,1 „	0	0
Zur Controle wurde noch geprüft :			
7) „ „	9,0 „	0	nach Kurzem : Opalisiren
8) „ „	9,2 „	nach Kurzem : Opalisiren	0.

Wie 6) angiebt enthalten also 20 CC. des vierfach verdünnten Harns oder 5 CC. des unvermischten $10 \times 9{,}1 = 91$ Milligrm. Albumin; 100 CC. enthalten also 1,82 Grm. Albumin.

Ueber die Zusammensetzung des basisch-oxalsauren Wismuthoxydes;

von *W. Heintz.*

In diesen Annalen CV, 249 gaben Souchay u. Lenfsen dem basisch-oxalsauren Wismuthoxyde, welches man durch anhaltendes Auskochen des neutralen Salzes mit vielem Wasser erhält, die Formel $BiO^3, C^4O^6 + 2$ aq., gründen dieselbe aber auf nur eine Bestimmung des Wismuthoxydes. Bei den Analysen dieses Salzes, welche ich *) früher bekannt gemacht habe, wurde nicht nur das Wismuthoxyd, sondern

*) Pogg. Ann. LXIII, 90.

auch das Wasser und die Oxalsäure bestimmt. Vier Analysen führten übereinstimmend zu der Formel 2 (BiO^3, C^4O^6) + 3 aq. Die Menge des gefundenen Wassers war genau die von der Formel verlangte, die des Wismuthoxydes wurde meistens um einige zehntel Procent zu gering, die der Oxalsäure um einige zehntel Procent zu hoch gefunden.

Um die Frage zu entscheiden, welche der beiden aufgestellten Formeln die richtige sei, veranlafste ich Herrn Stud. Klofs, das basisch-oxalsaure Wismuthoxyd von Neuem darzustellen und zu analysiren. Da meine früheren Analysen gelehrt hatten, dafs selbst nach anhaltendem Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser doch immer noch etwas überschüssige Oxalsäure in dem basischen Salze zurückgeblieben war, so wurde von Herrn Klofs ganz besonders darauf geachtet, dafs bei seiner Darstellung das Auskochen mit Wasser so oft wiederholt wurde, bis demselben auch nicht die geringste saure Reaction mehr mitgetheilt wurde. Dessen ungeachtet weisen die Analysen des gewonnenen Präparats auch diefsmal einen Ueberschufs an Oxalsäure nach.

Die Resultate der Analysen, die Herr Klofs mit dem bei 100° C. getrockneten Salze ausgeführt hat, sind folgende :

1) 0,3805 Grm. gaben 0,2764 BiO^3, entsprechend 72,64 pC.
2) 0,5050 „ „ 0,3663 „ „ 72,54 „
3) 1,3395 „ „ 0,9720 „ „ 72,57 „
4) 0,3444 „ „ 0,2520 „ „ 73,17 „
5) 0,4924 „ „ 0,3567 „ „ 72,44 „
6) 0,5838 „ „ 0,4220 „ „ 72,29 „
7) 0,5831 „ „ 0,0253 Wasser und 0,4251 Wismuthoxyd, entsprechend 4,34 pC. Wasser und 72,90 pC. Wismuthoxyd.

8) Aus 0,6334 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,0283 Grm. Wasser, 0,1803 Grm. Kohlensäure und 0,4586 Grm.

Wismuthoxyd. Es besteht also aus 4,47 pC. Wasser, 23,29 pC. Oxalsäure und 72,40 pC. Wismuthoxyd.

9) 0,6135 Grm. gaben 0,0251 Wasser, 0,1769 Kohlensäure und 0,4452 Wismuthoxyd, entsprechend 4,10 pC. Wasser, 23,58 pC. Oxalsäure und 72,57 pC. Wismuthoxyd.

Zusammenstellung der Resultate :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel	berechnet
Wismuthoxyd	72,64	72,54	72,57	73,17	72,44	72,29	72,90	72,40	72,57	72,61	73,07 2 BiO^3
Oxalsäure	—	—	—	—	—	—	—	23,29	23,59	23,43	22,68 2 C^4O^6
Wasser	—	—	—	—	—	—	4,34	4,47	4,09	4,30	4,25 3 HO
								100,16	100,26	100,34	100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir gefundenen, so ergiebt sich die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie sind die folgenden :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet
Wismuthoxyd	72,87	73,04	72,59	72,46	72,74	73,07
Oxalsäure	22,90	23,23	22,95	23,34	23,10	22,68
Wasser	4,36	4,26	3,97	4,05	4,15	4,25
	100,13	100,53	99,48	99,85	99,99	100,00.

Hiernach scheint es keinem Zweifel unterworfen, dafs die Verbindung gemäfs der von mir aufgestellten Formel zusammengesetzt ist. Doch aber könnte noch der Zweifel entstehen, ob nicht die Gegenwart einer gewissen Quantität des neutralen oxalsauren Wismuthoxydes, welches nach Souchay u. Lenfsen bei 100° C. getrocknet der Formel ($2\ BiO^3$, $3\ C^4O^6 + 2\ HO$) gemäfs zusammengesetzt ist, und dessen Vorhandensein darin durch den Umstand, dafs stets zu viel Oxalsäure gefunden wurde, sehr wahrscheinlich wird, die Ursache ist, dafs die gefundene Menge Wasser um mehr als 1 pC. gegen die von der Formel BiO^3, $C^4O^6 + 2$ aq. verlangten im Rückstand bleibt.

Wäre diefs wirklich der Fall, so würde nach dem durch meine Analysen gefundenen Mittel des Oxalsäurequantums das von mir analysirte Salz aus 8,4 pC. ($2\ BiO^3$, $3\ C^4O^6 + 2\ HO$)

und 91,6 pC. (BiO^3, $C^4O^6 + 2\,HO$), nach dem durch die Analyse des Hrn. Klofs ermittelten Mittel des Oxalsäurequantums das von diesem analysirte Salz aus 12,46 des ersteren und 87,54 des letzteren bestehen müssen. Solche Mischungen hätten aber folgende Zusammensetzung :

	nach Heintz	nach Klofs
Wismuthoxyd	71,58	71,35
Oxalsäure	23,08	23,43
Wasser	5,34	5,22
	100,00	100,00.

Man sieht, diese Zahlen sind von den gefundenen so entfernt, dafs dadurch obige Annahme, die Gegenwart von neutralem oxalsaurem Wismuthoxyd könne die Veranlassung gewesen sein, dafs bei den Analysen des basischen Salzes, dem eigentlich die Formel (BiO^3, $C^4O^6 + 2\,HO$) angehörte, zu wenig Wasser gefunden worden wäre, durchaus nicht bestätigt wird.

Nimmt man dagegen an, das analysirte Salz sei ein Gemisch einer kleinen Menge des erwähnten neutralen Salzes mit einem basischen Salze von der Zusammensetzung, die durch die von mir aufgestellte Formel ausgedrückt wird, so kommt man mit Hülfe derselben Rechnung zu dem Resultat, dafs das von mir analysirte aus 95,16 pC. des basischen und aus 4,84 pC. des neutralen, das von Hrn. Klofs analysirte aus 90,93 pC. des ersteren und 9,07 pC. des letzteren bestanden hat. Solche Mischungen hätten aber folgende Zusammensetzung :

	nach Heintz	nach Klofs
Wismuthoxyd	72,74	72,48
Oxalsäure	23,08	23,43
Wasser	4,17	4,10
	100,00	100,00.

Man sieht, diese Zahlen stimmen mit den in den beiden Versuchsreihen gefundenen sehr nahe überein.

Hiernach ist die Formel für das basisch-oxalsaure Wismuthoxyd die von mir aufgestellte, nämlich 2 (BiO^3, C^4O^6) + 3 HO, und das Resultat, welches Souchay u. Lenfsen bei der Bestimmung des Wismuthoxydgehaltes desselben erhielten, ist dadurch veranlafst, dafs es nicht möglich ist, durch kochendes Wasser wirklich die ganze Menge des neutralen oxalsauren Wismuthoxyds in das basische Salz zu verwandeln.

Neue Art, das Platin und die es begleitenden Metalle darzustellen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Debray* *).

Die Arbeit, deren Resultate wir hier vorlegen, schliefst sich an unsere früheren Untersuchungen an, über welche wir vor nahezu zwei Jahren Mittheilung machten **). Damals zeigten wir, wie sich das Platin und die es begleitenden Metalle bei den höchsten durch chemische Mittel noch hervorbringbaren Temperaturen verhalten, und wir lehrten bezüglich der Metallurgie der Platinmetalle auf trockenem Wege zunächst die Darstellung von Legirungen aus drei Metallen kennen, welche man durch directes Schmelzen des Platinerzes mit angemessen gewählten Flufsmitteln erhalten kann.

In der ausführlichen Abhandlung, von welcher wir hier

*) Compt. rend. XLVIII, 731.

**) Diese Annalen CIV, 227.

nur einen Auszug geben, wird man die vollständige Beschreibung der aus Kalk angefertigten Apparate finden, mittelst deren man eine unbegrenzte Menge Platin schmelzen und in Stangenform giefsen kann. Wir glauben uns, ohne den Vorwurf der Uebertreibung fürchten zu müssen, so bezüglich der Quantitäten Platin ausdrücken zu dürfen, welche man in unseren Apparaten auf Ein Mal weit über den Schmelzpunkt dieses Metalles erhitzen kann, wenn wir auch stets nur in einem Laboratorium, dessen Hülfsmittel beschränkt sind, arbeiteten und wir auch niemals eine mehr als 11,59 Kilogramm wiegende Platinmasse geschmolzen und gegossen haben, mit Anwendung von Gasometern, welche kaum mehr als die für diese Operation nothwendige Menge Sauerstoffgas *) zu fassen vermochten. Aber Diejenigen, welche diesen merkwürdigen Versuchen beiwohnten, theilten unsere Ansicht, dafs das Princip, nach welchem unsere Apparate construirt sind, von den Dimensionen derselben ganz unabhängig ist. Als Brennmaterial verwendeten wir zu unseren Versuchen Leuchtgas.

Mittelst dieser Apparate konnten wir nicht nur Platinerze von jeder Zusammensetzung schmelzen und so aus Platin, Rhodium und Iridium bestehende Legirungen, die mit schätzbaren und verschiedenartigen Eigenschaften ausgestattet sind, erhalten, sondern wir konnten auch noch als Zusatz zu diesen Schmelzungen Platinrückstände von verschiedener Zusammensetzung verwenden, welche sich in Platinfabriken und in der Münze Rufslands in beträchtlicher Menge angesammelt haben.

---

*) Zur Schmelzung von 1 Kilogrm. Platin braucht man je nach der Reinheit des Metalls 60 bis 100 Liter Sauerstoffgas. Zur vollständigen Bearbeitung von 1 Kilogrm. Platinerz braucht man 600 bis 900 Liter Sauerstoffgas; der Kubikmeter (1000 Liter) Sauerstoffgas kommt, aus Braunstein bereitet, höchstens auf 4f,50 zu stehen.

Unsere ausführliche Abhandlung enthält die vollständige Beschreibung, wie Platinerze auf trockenem Wege (und nur diesen haben wir einschlagen wollen) behandelt werden müssen :

1) um Platin zu erhalten, welches für die Zwecke der Industrie als rein betrachtet werden kann und alle die schätzbarsten Eigenschaften des Platins hat;

2) um mit Rhodium und Iridium legirtes Platin, durch directe Schmelzung des Platinerzes, zu erhalten;

3) um dieselbe Legirung in wechselnder Zusammensetzung und unter Benutzung der verschiedenen Arten von Platinrückständen, die bald an Rhodium, bald an Iridium reicher sind, darzustellen.

Zum Zweck der Lösung dieser verschiedenen Probleme mufsten wir die Zusammensetzung aller bis jetzt bekannten und in Anwendung gebrachten Platinerze und auch die der Platinrückstände kennen, welche bei Platinfabrikanten und in der russischen Münze lagern. Wir mufsten defshalb eine grofse Zahl von mühsamen und langwierigen Analysen ausführen, was uns unmöglich gewesen wäre, hätten wir Berzelius' und Wöhler's Verfahrungsweisen, auch mit Berücksichtigung der von Claus, Fritzsche, Fremy u. a. daran angebrachten Vervollkommnungen, befolgen müssen. Oft mufsten wir die Verfahrungsweisen auf nassem Wege durch solche auf trockenem Wege ersetzen, welche in kürzerer Zeit und auch von den Fabrikanten, für welche die Gewinnung des Platins von Interesse ist, leicht ausgeführt werden können. Wir konnten, unterstützt durch die Gefälligkeit mehrerer Freunde der Wissenschaft, uns Proben aller bis jetzt bekannten Platinerze, aus Columbien, vom Oregon, aus Californien, Australien, früheren spanischen Fundorten und endlich aus Rufsland, zum Zweck der Analyse verschaffen.

Unsere ausführliche Abhandlung enthält die, hier nicht wohl in Kürze mitzutheilende Beschreibung der neuen Verfahrungsweisen, die wir in Anwendung gebracht haben, und die zahlreichen Zahlenresultate, welche sich bezüglich der Zusammensetzung des Rohmaterials für die Platinfabrikation ergaben. Aufserdem haben wir noch Proben von Osmium-Iridium, von verschiedenem Aussehen und verschiedenen Fundstätten, analysirt, und endlich glaubten wir auch die Zusammensetzung von 10 Musterproben von Platinrückständen bestimmen zu müssen. Mit diesen Vorarbeiten und unseren Apparaten kann man direct reines Platin, oder besser noch eine Legirung aus Platin, Rhodium und Iridium fast nach jedem Verhältnisse, darstellen. Wir heben hier noch hervor, dafs diese Legirungen über dem Platin stehen, sowohl bezüglich der Starrheit als auch der gröfseren Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und die das Platin zerstörenden Agentien überhaupt.

Wir begnügen uns hier mit der Angabe, dafs wir auf das Osmium-Iridium und die der Einwirkung des Königswassers widerstehenden Substanzen Baryumhyperoxyd oder ein Gemenge desselben mit salpetersaurem Baryt einwirken lassen; die Barytverbindungen wenden wir in genau bekannter Menge an, was bei der Unveränderlichkeit des Hyperoxyds und des salpetersauren Salzes leicht ist, und später wird der Baryt aus der Auflösung mittelst titrirter Schwefelsäure, für welche sich das anzuwendende Volum ganz genau aus dem Gewicht der angewendeten Barytverbindungen berechnen läfst, ausgefällt. Weiter haben wir gesucht, nur flüchtige Reagentien anzuwenden. Wir konnten also, selbst bei so complicirten Analysen, die allgemeinen Grundsätze unverletzt lassen, welche der Eine von uns bezüglich des Verfahrens in der chemischen Analyse aufgestellt hat, und wir konnten uns davon überzeugen, wie ungemein vortheilhaft die Be-

folgung dieser Grundsätze bezüglich der Sicherheit und der Genauigkeit der Analysen ist.

Wir haben auch eine grofse Zahl neuer oder abgeänderter Verfahrungsweisen zur Darstellung der im Platinerz enthaltenen Elemente gegeben, und die physikalischen Eigenschaften der letzteren auf das Sorgfältigste bestimmt.

Wir wollen an Einem Beispiel zeigen, wie wenig noch im Allgemeinen diese Eigenschaften unter dem Gesichtspunkt der Modificationen, welche sie durch die Wärme erleiden, untersucht sind. Das Osmium, dessen specifisches Gewicht nach Berzelius höchstens = 10 ist, ist nach unseren Versuchen das specifisch schwerste der bekannten Metalle. Man kann das Osmium als einen ganz metallischen, sehr glänzenden, harten und das Glas ritzenden, und sehr dichten Körper, mit dem spec. Gewicht 21,4, erhalten, während Platin und Iridium *), nicht durch Schlagen gehärtet, das spec. Gewicht 21,15 haben. Wir haben ferner das Osmium nach den Verfahrungsweisen krystallisirt erhalten, welche schon für das Silicium und das Bor angewendet worden sind.

Wir haben die Form unserer Apparate so abgeändert, dafs wir darin sowohl Tiegel als Retorten oder Röhren auf Temperaturen, die weit über dem Schmelzpunkte des Platins liegen, erhitzen können. Das Material der Gefäfse ist Kalk oder Gaskohle; aber merkwürdiger Weise lassen sich diese beiden Substanzen in Berührung mit einander nur sehr kurze

*) In ihrem Traité de Chimie geben Pelouze und Fremy 15,7 als das spec. Gewicht des Iridiums; die Angabe bezieht sich ohne Zweifel auf das schwammförmige Metall, welches man vor uns nicht vollständig schmelzen konnte. Die drei Metalle : Osmium, Iridium und Platin, haben dasselbe Aequivalentgewicht und nahezu dasselbe spec. Gewicht; dasselbe gilt für Palladium, Rhodium und Ruthenium, deren Aequivalentgewicht und spec. Gewicht nahezu halb so grofs als die der ersteren Metalle sind.

Zeit auf so hohe Temperaturen erhitzen, da sie sich unter diesen Umständen durch die Bildung von Kohlenoxyd und die Reduction von Calcium, dessen Gegenwart sich in der Flamme bemerkbar macht, zerstören. Wo der Kalk mit der Kohle in Berührung war, ist er desoxydirt; er stöfst dann in der Kälte den Geruch nach Wasserstoffgas aus, und *brennt* oft in Wasser, wenn man ihn in dieses eintaucht. Wir können hier nur kurz dieser Erscheinungen als einiger von denen erwähnen, welche wir eben mit den in unserer Abhandlung beschriebenen Apparaten untersuchen*). Es genüge noch die weitere Bemerkung, dafs uns, unter solchen Temperaturverhältnissen, auch die Reduction des Baryts durch Kohle gelingt. Wir wollen hier nur das Datum dieser Versuche feststellen und uns die Möglichkeit wahren, sie während der zu ihrer vollständigen Entwickelung nöthigen Zeit fortzusetzen.

Jetzt schon sind die von uns beschriebenen Verfahrungsweisen in den Werkstätten von Desmoutis und Chapuis in Paris und von Mathey in London in Anwendung gekommen, und wir hegen grofse Hoffnung dafür, dafs sie in so geschickten Händen rasch noch weitere Vervollkommnung finden werden.

Das Rohmaterial für eine solche Arbeit findet sich nicht leicht in chemischen Laboratorien. Die Herren Desmoutis und Chapuis, Mathey und Savard in Paris haben uns oft Materialien von beträchtlichem Werthe überlassen, und wir danken ihnen hier dafür. Dankbar erwähnen wir auch des Wohlwollens, mit welchem der Chef des russischen

---

*) Wir führen noch an, dafs Fluorcalcium und kieselsaurer Kalk (Peridot?) sich mit äufserster Leichtigkeit verflüchtigen und in den verhältnifsmäfsig kälteren Theilen unseres Apparates in grofser Vollkommenheit krystallisiren.

Bergingenieur-Corps, General Samarski, uns nicht nur eine grofse Quantität Platinrückstände, sondern auch fast ein Kilogrm. Platinerz zusandte. Jacobi und Kokscharow hatten für uns bei dem russischen Gouvernement um diese schätzbaren Materialien nachgesucht, ohne welche unsere Arbeit mindestens bezüglich der Metallurgie des Platins vom Ural unvollständig geblieben wäre.

Ueber Brenzcatechin und Ericinon;

von *Wilhelm Uloth.*

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Prof. Zwenger in Marburg.)

Brenzcatechin.

Das Catechin sowohl wie die Catechugerbsäure liefern bei der trockenen Destillation einen krystallisirbaren Körper, der im Aeufseren mit der Benzoësäure viel Aehnlichkeit besitzt und der im Jahr 1841 von Prof. Zwenger zuerst rein dargestellt*) und analysirt wurde und von demselben den Namen „Brenzcatechin" erhalten hat. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde von ihm nach der Formel : $C_6H_2O + HO$ festgestellt.

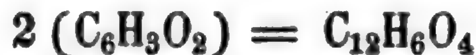
Von Wagner**) wurde im Jahr 1850 aus der Moringerbsäure ein Destillationsproduct erhalten, welches diesem Brenzcatechin in hohem Grade ähnlich zu sein schien. Dieser Körper, der zunächst den Namen „Brenzmoringerbsäure" erhielt, zeigte scheinbar einen anderen Schmelzpunkt und die

*) Diese Annalen XXXVII, 320.

**) Journ. f. pract. Chem. LI, 95.

Analysen, die von Wagner ausgeführt *) wurden, stimmten mit der Formel des Brenzcatechins nicht in der Weise überein, dafs man das Recht hatte, die Identität beider Körper unbedingt anzunehmen.

Da man später die Formel des Brenzcatechins verdoppelte :



$$2\,(C_6H_3O_2) = C_{12}H_6O_4$$

und in Folge dessen eine directe Beziehung zwischen dieser Formel und der der Phenylsäure ($C_{12}H_6O_2$) zu erkennen glaubte, so sah sich Wagner veranlafst, die Namen Brenzcatechin, Brenzmoringerbsäure in „Oxyphensäure“ umzuwandeln, ein Name, der um so unglücklicher gewählt erscheint, als auch nicht eine Thatsache bekannt ist, die nur entfernt auf eine wirkliche Beziehung des Brenzcatechins zur Phenylsäure hinwiese.

Späterhin führte Dr. Eifsfeldt **) im hiesigen pharmaceutisch-chemischen Laboratorium eine Untersuchung über das Kino aus. Dieser fand, dafs Brenzcatechin in dem malabarischen Kino schon frei enthalten sei, wahrscheinlich durch Anwendung einer hohen Temperatur bei seiner Bereitung gebildet; dafs ferner sowohl das malabarische, als auch das Buteakino durch trockene Destillation Brenzcatechin liefere.

Das reine Brenzcatechin schmilzt bei einer Temperatur von 111 bis 112° C. Da Wagner aber gefunden hatte, dafs die Brenzmoringerbsäure schon bei 100° C. schmelze und da die von demselben mitgetheilten Analysen zu bedeutend differriten, so wurde Eifsfeldt veranlafst, diese Untersuchung zu wiederholen. Es stellte sich bei dieser Gelegenheit heraus, dafs die Brenzmoringerbsäure nur dann bei einer Tem-

*) Journ. für pract. Chemie LII, 449.

**) Diese Annalen XCII, 101.

peratur von 100° C., wie Wagner angiebt, schmilzt, wenn sie noch eine geringe Quantität von Wasser enthält, die aber leicht durch Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure entfernt werden kann; die so getrocknete Brenzmoringerbsäure zeigt dann den Schmelzpunkt des Brenzcatechins. Die Analysen des brenzmoringerbsauren Bleioxyds, die Eifsfeldt ausführte, gaben so genaue Resultate, dafs damit die Identität der Brenzmoringerbsäure mit Brenzcatechin unzweifelhaft bewiesen wurde.

Die Untersuchung des Dr. Eifsfeldt über Kino und andere eisengrünende Gerbstoffe (Krameria triandra, Tormentilla erecta, Polygonum Bistorta) ergab als allgemeines Resultat, dafs wahrscheinlich *alle eisengrünenden Gerbstoffe bei der trockenen Destillation Brenzcatechin liefern würden*, im Gegensatz zum eisenbläuenden Gerbstoff, der unter denselben Verhältnissen Brenzgallussäure zu bilden die Eigenschaft besitzt. Die Formel des Brenzcatechins unterscheidet sich von der der Brenzgallussäure durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff :

Brenzcatechin	Brenzgallussäure
$C_{12}H_6O_4$	$C_{12}H_6O_6$.

In den Notizen des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts finden sich noch einige nicht publicirte Analysen von Brenzcatechin, die von Dr. Eifsfeldt damals ausgeführt worden sind und die ich hier mitzutheilen die Erlaubnifs erhalten habe. Das dazu verwandte Material wurde aus den obengenannten Pflanzen in derselben Weise, wie es in der angeführten Abhandlung beim Gelbholz erwähnt ist, rein dargestellt und zeigte in jeder Weise die bekannten characteristischen Reactionen des Brenzcatechins.

Wegen der geringen Ausbeute mufste sich Eifsfeldt auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Bleiverbindung beschränken.

I. Brenzcatechinblei aus Krameria triandra (Ratanhiawurzel). — 0,262 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,220 Grm. Kohlensäure und 0,0345 Grm. Wasser.

II. Brenzcatechinblei aus Tormentilla erecta (Tormentillwurzel). — 0,593 Grm. gaben 0,4945 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser.

Das Brenzcatechinblei ($C_{12}H_4O_2 + 2\,PbO$) erfordert in 100 Theilen :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	22,83	22,90	22,74
Wasserstoff	1,27	1,46	1,42
Sauerstoff	5,07	—	—
Bleioxyd	70,83	—	—
	100,00.		

Diese Analysen beweisen also, dafs das erhaltene Zersetzungsproduct in der That nichts anderes als Brenzcatechin gewesen ist.

Bei dieser Gelegenheit wurde die Beobachtung gemacht, dafs in manchen Pflanzen eisenbläuender und eisengrünender Gerbstoff zugleich enthalten sei und dafs durch partielles Fällen mit essigsaurem Bleioxyd zuerst der eisenbläuende und erst später der eisengrünende niedergeschlagen werde.

In dieser Weise verhält es sich bei der Tormentill- und Bistortawurzel; der wässerige Auszug beider Pflanzen giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag, die grüne Reaction erhält man erst nach partieller Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, oder zuweilen auch, nachdem man den durch Schwefelsäure entstehenden Niederschlag hat absetzen lassen; dagegen färbt ein Auszug aus Ratanhiawurzel Eisenchlorid sogleich schön grün. In der Tormentillwurzel scheint der eisengrünende Gerbstoff vorwiegend über den eisenbläuenden

enthalten zu sein, während in der Bistortawurzel der letztere vorwaltet. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, dafs, trotz der Anwendung von 10 Pfund Bistortawurzeln, zwar ein deutlich krystallisirtes Sublimat, mit dem alle das Brenzcatechin characterisirenden Reactionen angestellt werden konnten, erhalten wurde, aber in so geringer Menge, dafs eine Analyse selbst mit der Bleiverbindung nicht auszuführen war.

Durch einen Versuch, den Eifsfeldt mit reiner Pyrogallussäure anstellte, überzeugte er sich, dafs diese, falls sie in nicht zu überwiegender Menge neben Brenzcatechin gebildet sein sollte, sich während des Abdampfens bei Gegenwart von brenzlichem Oel vollkommen zerlegt, während das Brenzcatechin diese Zersetzung nicht erleidet.

Um die Richtigkeit der Ansicht, dafs alle eisengrünenden Gerbstoffe bei der trockenen Destillation Brenzcatechin liefern, durch weitere Thatsachen zu unterstützen, wurde ich von Prof. Zwenger veranlafst, unter seiner Leitung das Kraut von Vaccinium Myrtillus (Heidelbeerpflanze), welches sich durch einen bedeutenden Gehalt an eisengrünendem Gerbstoff auszeichnet, in dieser Richtung zu untersuchen.

Es wurde zu diesem Zwecke das frische oder besser das lufttrockene zerkleinerte Kraut, je nach der Jahreszeit mit oder ohne Früchte, zweimal mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit, um den Gerbstoff zu binden, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der schmutzig-weifse Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das vom Schwefelblei erhaltene Filtrat wurde eingedampft und der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat wurde filtrirt, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, sodann das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet; bei längerem Stehen erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Die braunen Krystalle wurden durch wiederholtes

Lösen in Wasser, Fällen mit Bleizucker, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Sublimation in einem kleinen Mohr'schen Apparat vollkommen rein und farblos erhalten.

Da ich zur näheren Untersuchung gröfsere Mengen dieser Substanz nöthig hatte, so kürzte ich die Darstellung später in der Weise ab, dafs ich die Abkochung zur Trockne eindampfte und das erhaltene Extract der trockenen Destillation direct unterwarf. Die letztere Operation führte ich in einer kleinen Retorte von Eisenblech aus, in deren abnehmbaren Deckel ein knieförmig gebogenes Rohr genietet war, welches bis in den weiten Bauch einer als Vorlage dienenden Glasretorte reichte; diese Vorlage war mit zwei weiteren auf passende Weise so verbunden, dafs diefs System von Vorlagen mit kaltem Wasser bequem abgekühlt werden konnte.

Es ist durchaus nöthig, auf diese Weise für eine vollständige Condensation der Destillationsproducte zu sorgen, da bei nur einer Vorlage gewöhnlich mehr als die Hälfte verloren geht.

Das Destillat wurde nun mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und aus dem so erhaltenen Bleiniederschlag auf die oben beschriebene Weise das Brenzcatechin rein dargestellt.

Das gereinigte Sublimat erwies sich nach seinen Eigenschaften als reines Brenzcatechin. Es schmolz bei 111 bis 112° C., sublimirte in weifsen, sehr glänzenden Blättchen, färbte Eisenchlorid grün, reducirte die Salze edler Metalloxyde mit Leichtigkeit und gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, der bei 100° getrocknet mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt folgende Resultate lieferte :

I. 0,227 Grm. gaben 0,190 Grm. Kohlensäure und 0,0270 Grm. Wasser. 0,184 Grm. gaben 0,0906 Grm. Bleioxyd und 0,0359 Grm. Blei = 70,27 pC. Bleioxyd.

II. 0,1588 Grm. gaben 0,0188 Grm. Wasser.

III. 0,4160 Grm. gaben 0,3514 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

0,400 Grm. hinterliefsen 0,1714 Grm. Bleioxyd und 0,1024 Grm. Blei = 70,45 pC. Bleioxyd.

Daraus ergeben sich in 100 Theilen folgende Zahlen :

			Gefunden		
	Berechnet		I.	II.	III.
12 Kohlenstoff	72	22,83	22,82	—	23,04
4 Wasserstoff	4	1,27	1,32	1,31	1,19
2 Sauerstoff	16	5,07	5,59	—	5,32
2 Bleioxyd	223,4	70,83	70,27	—	70,45
	315,4	100,00	100,00		100,00.

Die Ausbeute aus dem Heidelbeerkraute ist eine nicht unbedeutende zu nennen und es möchte dieses Material zum Zweck der Darstellung des Brenzcatechins am vortheilhaftesten unter allen anderen bekannten zu benutzen sein.

Ferner wurde das Kraut von Pyrola umbellata, Calluna vulgaris und Ledum palustre, welche Pflanzen eisengrünenden, und das von Arbutus Uva Ursi und Rhododendron ferrugineum, worin eisenbläuender Gerbstoff enthalten ist, in ähnlicher Weise untersucht; die drei ersten Pflanzen lieferten Brenzcatechin in hinlänglicher Menge, um alle Reactionen damit anstellen zu können und dadurch sein Vorhandensein auf das Bestimmteste zu constatiren. Die beiden anderen Pflanzen lieferten weder Brenzcatechin noch Pyrogallussäure; letztere hatte sich wahrscheinlich während des Abdampfens zersetzt.

Aus allen diesen angeführten Pflanzen entdeckte ich be der trockenen Destillation einen anderen indifferenten krystallisirbaren Körper, der sich vom Brenzcatechin wesentlich unterscheidet. Da nun die genannten Pflanzen, wie der Botaniker von Fach schon längst bemerkt haben wird, in Eine Ordnung des natürlichen Systems gehören, nämlich in die der Ericineen, und da nur die Pflanzen dieser Ordnung diese

Substanz zu liefern scheinen, so habe ich diesem Körper den Namen „*Ericinon*“ gegeben.

Ericinon.

Um das Ericinon darzustellen, wurde die Flüssigkeit, die durch trockene Destillation des Extracts des Heidelbeerkrautes erhalten war, mit essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs versetzt, um das Brenzcatechin auszufällen, dann aus der filtrirten Flüssigkeit, worin das Ericinon sich befand, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat vom Schwefelblei sodann auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Diese Sublimation konnte immer nur mit kleinen Mengen zwischen zwei Uhrgläsern ausgeführt werden. Die ersten Producte der Sublimation waren flüssig und enthielten gewöhnlich viel Essigsäure, und erst die späteren zeigten beim Erkalten einen krystallinischen Anflug, und zuletzt, wenn die rückständige Masse der vollständigen Verkohlung, die vorzugsweise durch Zersetzung des empyreumatischen Oels hervorgerufen wurde, nahe war, überzog sich die innere Wand des als Deckel dienenden Uhrglases mit nadelförmigen Krystallen, die sich meistens in kleinen Gruppen zusammenhäuften.

Ich will hier noch ganz besonders darauf aufmerksam machen, dafs der Rückstand zuletzt noch recht stark erhitzt werden mufs, um alles Ericinon zu gewinnen, da die Erfahrung gelehrt hat, dafs unter diesen Verhältnissen erst gegen das Ende der Sublimation der gröfste und reinste Theil übergeht.

Die so erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und dann zwischen Filtrirpapier geprefst, um so viel wie möglich das hartnäckig anhängende brenzliche Oel wegzuschaffen. Um sie chemisch rein zu erhalten, ist eine

wiederholte Sublimation zwischen zwei grofsen Uhrgläsern so lange nothwendig, bis die Krystalle vollkommen weifs erscheinen, was allerdings erst nach sechs- bis achtmaliger Sublimation zu gelingen pflegt.

So umständlich diese Art der Sublimation auch erscheinen mag, so hat sie sich doch in diesem Falle für die beste und am wenigsten einen Verlust nach sich ziehende bewährt. Ein kleiner Apparat, auf ähnliche Weise construirt, wie Mohr ihn für die Darstellung der Benzoësäure vorschreibt, liefs sich hier mit Vortheil nicht anwenden, da gewöhnlich der gröfste Theil des Sublimats mit dem brenzlichen Oel vom Papier eingesogen wurde.

Das sublimirte Ericinon stellt weifse, seideglänzende, äufserst leichte, gewöhnlich an einer Hauptaxe federartig gruppirte Krystalle dar, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen. Bei langsamer Verdunstung dieser Lösungen, namentlich der alkoholischen, erhielt ich lange, dünne, nadelförmige Krystalle, die sich als quadratische Säulen leicht erkennen liefsen, deren freies Ende entweder durch gleichschenkelig dreieckige oder durch rhombische Flächen vierflächig zugespitzt erschien.

Die Lösung des Ericinons reagirt nicht auf Pflanzenpapiere, hat aber die Eigenschaft, nach und nach unter Bräunung sich zu zerlegen und dann eine saure Reaction anzunehmen. Selbst die festen Krystalle erleiden, ähnlich wie die Pyrogallussäure und das Brenzcatechin, namentlich unter Lichtzutritt, eine Zersetzung, die sich anfangs durch eine röthliche, später immer dunkeler werdende Färbung zu erkennen giebt.

Es besitzt keinen Geruch und zeigt einen süfslichen, nachher etwas zusammenziehenden, an Bleizucker erinnernden Geschmack. Es schmilzt bei ungefähr 167° C. und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Schon weit unter dem Schmelzpunkt, ja sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur

sublimirt es, ähnlich wie das Brenzcatechin; bei niederer Temperatur geschieht diefs vollständig ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur wird ein Theil unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes zerlegt.

Das Ericinon ist ein sehr indifferenter Körper und es ist mir nicht gelungen, dasselbe mit einem Metalloxyde zu verbinden; weder neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugen einen Niederschlag; das letztere Salz giebt zwar mit Ammoniak versetzt einen anfangs weifsen Niederschlag, der sich aber später grau und endlich schwarz färbt. Weder Eisenoxyd- noch Eisenoxydulsalze rufen die geringste Veränderung mit reinem Ericinon hervor; sind jedoch empyreumatische Stoffe in gröfserer Menge anwesend, wie z. B. nach der ersten Sublimation, so zeigt das Ericinon nicht selten mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die aber bei der weiteren Reinigung vollständig verschwindet. Die Salze edler Metalloxyde werden durch dasselbe mit grofser Leichtigkeit reducirt. Aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, metallisches Silber theils spiegelnd, theils pulverig abgeschieden; säuert man die Lösung schwach mit Essigsäure an und erwärmt, so überzieht sich die Wand des Probirgläschens mit einem Silberspiegel; setzt man eine Spur Ammoniak hinzu, so fällt das Silber sofort als schwarzes Pulver nieder.

Die reducirende Kraft des Ericinons gegen Silberlösung ist so grofs, dafs mir nur wenige Körper bekannt sind, die sie in ähnlichem Grade zeigen. Aus diesem Grunde glaubte ich, dafs das Ericinon in der Photographie statt der Pyrogallussäure Anwendung finden könnte, und Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, belehrten mich, dafs in der That dasselbe die Pyrogallussäure zu ersetzen vermag. — Für die photographische Praxis könnte defswegen das Destillat des Heidelbeerextractes mit Vortheil Anwendung finden, da

ja in diesem Falle neben Ericinon in der Lösung auch Brenzcatechin enthalten ist, was sich gleichfalls durch seine reducirenden Eigenschaften auszeichnet und sogar schon zu diesem Zweck empfohlen wurde.

Mit Goldchlorid erwärmt scheidet sich Gold theils pulverig, theils spiegelnd ab. Platinchlorid wird in der Kälte gar nicht verändert, beim Kochen aber und unter Zusatz von Ammoniak fällt ein schwarzes Pulver nieder.

Aus Kupferoxyd-Kali scheidet es schon in der Kälte, rascher beim Kochen Kupferoxydul aus.

Durch Alkalien wird die Lösung rasch und schnell unter Sauerstoffabsorption braun gefärbt; nachdem alles Ericinon zersetzt ist, verschwindet die Färbung; ebenso verhält sich Kalkwasser; selbst kohlensaure Alkalien rufen eine ähnliche, aber viel langsamere Veränderung hervor.

Durch Oxydation mittelst Salpetersäure erhält man Oxalsäure.

In Salzsäure löst sich das Ericinon unverändert; durch Zusatz von chlorsaurem Kali zu der warmen Lösung scheiden sich gelbe, krystallinische, stark glänzende Blättchen aus, die in Wasser nicht, hingegen in Alkohol und Aether löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, mit goldgelbem Glanz leicht sublimiren, mit Kali zusammengebracht rothe Krystalle abscheiden, und die sich in Folge dessen leicht als Chloranil ($C_{12}Cl_4O_4$) erkennen liefsen. Das Ericinon wird demnach durch die Einwirkung von Chlor schnell und vollständig in Chloranil umgewandelt.

I. 0,1464 Grm. des unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Ericinons gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3374 Grm. Kohlensäure und 0,0723 Grm. Wasser.

II. 0,1530 Grm. gaben 0,3548 Grm. Kohlensäure und 0,0725 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	62,85	63,24
Wasserstoff	5,48	5,26
Sauerstoff	31,67	31,50
	100,00	100,00.

Die Annahme, dafs Extracte botanisch verwandter Pflanzen wohl auch dasselbe Product liefern würden, veranlafste mich, die Extracte von Arbutus Uva Ursi, Pyrola umbellata, Calluna vulgaris, Rhodondendron ferrugineum ganz auf dieselbe Weise zu behandeln, wie ich sie bereits vom Heidelbeerkraute beschrieben habe.

Aus allen diesen Pflanzen wurde das Ericinon unzweifelhaft erhalten ; das Sublimat zeigte nicht allein die characteristischen Reactionen, sondern auch denselben Schmelzpunkt des reinen Ericinons.

Besonders leicht liefs es sich aus Arbutus Uva Ursi (Bärentraube) darstellen; schon nachdem die vom Brenzcatechinblei abfiltrirte und vom Blei befreite Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft war, erstarrte sie fast vollständig krystallinisch, und bei der ersten Sublimation wurden Krystalle erhalten, die sich durch ihre Reinheit auszeichneten. Die Ausbeute war verhältnifsmäfsig viel gröfser als die aus dem Heidelbeerkraute, was seinen Grund theilweise darin finden mag, dafs ich nur Blätter zu seiner Darstellung verwandte.

Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dafs die Ausbeute aus allen genannten Pflanzen überhaupt nur eine sehr geringe zu nennen ist, und dafs die Dastellung des zu dieser Untersuchung nöthigen Materials viel Mühe und Zeit erforderte.

Das aus Arbutus Uva Ursi dargestellte Ericinon gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,2156 Grm. gaben 0,5012 Grm. Kohlensäure und 0,1052 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,40
Wasserstoff	5,42
Sauerstoff	31,18
	100,00.

Die Ordnung der Ericineen (Bartl.) umfafst die Familie der Ericeen (R. Br.) und die der Vaccinieen (DC.). Aus der ersten Familie sind sechs Gattungen bei uns einheimisch, von denen ich fünf, und zwar je eine Art, untersuchte; die Vaccinieen bestehen aus der einen Gattung Vaccinium, aus der ich nur Vaccinium Myrtillus untersuchte, es ist aber wohl als höchst wahrscheinlich anzunehmen, dafs die übrigen Arten gleichfalls Ericinon liefern werden.

Es scheint demnach, dafs aus dieser ganzen Ordnung der Ericineen in der angegebenen Weise das Ericinon dargestellt werden kann, welches Resultat im botanisch-systematischen Sinne gewifs von Interesse ist.

Da es aber möglich gewesen wäre, dafs auch aus Catechu, Gelbholz und anderen Gerbstoffen dieser Stoff erhalten werden könnte und vielleicht nur wegen der geringen Quantität den Beobachtungen der Chemiker entgangen sei, so wurde in dieser Richtung eine genaue Untersuchung angestellt, die jedoch ein negatives Resultat ergab.

Das ständige Auftreten des Ericinons in den Destillationsproducten der Pflanzen aus der Ordnung der Ericineen läfst wohl mit Recht vermuthen, dafs dasselbe ein Zersetzungsproduct eines diesen Pflanzen gemeinschaftlichen und eigenthümlichen Stoffes sein müsse. Rochleder*) hat nun in der That angegeben, dafs die Pflanzen dieser Ordnung, neben besonderen

*) Sitzungsber. der k. k. Acad. der Wissenschaften IX, 286.

Gerbsäuren, einen indifferenten Körper, das Ericolin, enthalten sollen, und es wäre mithin denkbar, dafs aus dem Ericolin das Ericinon sich bilde. Da Rochleder ein genaueres Studium des Ericolins, von dem man zur Zeit kaum mehr als den Namen kennt, sich vorbehalten hat, so wird wohl dessen Untersuchung den nöthigen Aufschlufs darüber geben. Dafs die eigenthümlichen Gerbsäuren dieser Ordnung die Bildung des Ericinons wahrscheinlich nicht veranlafst haben, scheint daraus hervorzugehen, dafs aus Arbutus Uva Ursi die gröfste Ausbeute von Ericinon erhalten wurde, während dieselbe Pflanze nach Rochleder's Untersuchung keine neue eigenthümliche Gerbsäure, sondern nur Gallussäure fertig gebildet enthalten soll.

Das Ericinon unterscheidet sich vom Brenzcatechin wesentlich durch den Schmelzpunkt, durch die Unfähigkeit, mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag zu geben, durch die mangelnde Färbung mit Eisenchlorid und durch die Krystallform. Gleichfalls ist es ziemlich characteristisch für das Ericinon, dafs es aufserordentlich leicht Chloranil zu bilden fähig ist, im Gegensatz zu Brenzcatechin, welches mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt sich blutroth färbt und beim Erkalten ein ebenso gefärbtes Harz ausscheidet, worin aber unter keinen Verhältnissen Chloranil zu entdecken war, trotzdem, dafs Wagner behauptet, „Spuren" davon gefunden zu haben.

Aus den oben angeführten Analysen des Ericinons läfst sich als der einfachste Ausdruck die Formel $C_{24}H_{12}O_9$ berechnen.

		In 100 berechnet
24 Kohlenstoff	144	63,16
12 Wasserstoff	12	5,26
9 Sauerstoff	72	31,58
	228	100,00.

Diese Berechnung stimmt vollkommen genügend mit den ausgeführten Analysen, die ich hier nebeneinanderstellen will, überein.

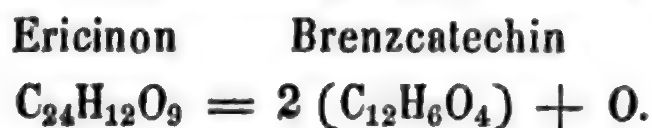
	Aus Vaccin. Myrtill.		Aus Arb. Urva Ursi
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,85	63,24	63,40
Wasserstoff	5,48	5,26	5,42
Sauerstoff	31,67	31,50	31,18
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel des Ericinons unterscheidet sich von der des Brenzcatechins demnach nur durch einen Mehrgehalt von Sauerstoff.

Aus dieser Untersuchung geht demnach hervor, dafs :

1) alle diejenigen Pflanzen, die eisengrünenden Gerbstoff wirklich enthielten, bei der trockenen Destillation auch unzweifelhaft Brenzcatechin lieferten *), und dafs

2) die Pflanzen aus der Ordnung der Ericineen unter denselben Verhältnissen, gewöhnlich neben Brenzcatechin, einen neuen Körper, das Ericinon, auftreten liefsen, der zu dem Brenzcatechin, in Bezug auf seine Zusammensetzung, in einem einfachen Verhältnifs steht, nämlich :



Ericinon Brenzcatechin

$$C_{24}H_{12}O_9 = 2\,(C_{12}H_6O_4) + O.$$

*) Aus diesem Grunde ist es wohl leicht erklärlich, warum der Holzessig, wie in neuerer Zeit nachgewiesen worden ist, eine geringe Quantität Brenzcatechin enthält.

Leichte Darstellungsweise des metallischen Chroms.

Das Chrom wird aus dem violetten Chlorid ganz leicht durch schmelzendes Zink reducirt. Man verfährt auf folgende Weise :

1 Theil Chromchlorid wird mit 2 Theilen Chlorkalium-Natrium *) vermischt, das Gemenge in einen gewöhnlichen Tiegel geschüttet, fest gedrückt, 2 Theile granulirtes Zink darauf gelegt und dieses wieder mit einer Lage Alkalisalz bedeckt. Der Tiegel wird alsdann bis zum Glühen und Schmelzen der Masse erhitzt. Sobald man ein brodelndes Geräusch hört, zum Zeichen, dafs das Zink zu sieden beginnt, und bei einem momentanen Abnehmen des Deckels Zinkflamme zu bemerken ist, vermindert man die Hitze durch Schliefsung des Zugs und erhält die Masse noch etwa 10 Minuten im Flufs. Man nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, stöfst ihn gelinde auf, zur gehörigen Ansammlung des Metalls, und läfst ihn erkalten. Ihn langsam mit dem Ofen erkalten zu lassen scheint auf die Gröfse der Chromkrystalle keinen Einflufs zu haben.

Beim Zerschlagen des Tiegels findet man einen wohl geflossenen Zinkregulus unter einer grünen Schlacke. Nachdem er in Wasser gut gereinigt ist, erscheint seine Oberfläche schimmernd von ausgeschiedenen kleinen Chromkrystallen. Man legt ihn in verdünnte Salpetersäure, die man so oft erneuert, bis alles Zink aufgelöst ist. Das Chrom bleibt dabei als ein krystallinisches Pulver zurück, das zuletzt zur sicheren Entfernung von allem Blei, das im gewöhnlichen Zink enthalten ist, noch einmal mit Salpetersäure erhitzt und dann gut gewaschen wird.

*) Bestehend aus 7 Theilen NaGl und 9 Theilen KGl.

Von 30 Grm. Chlorid wurden bei einem Versuche 6, bei einem anderen 7 Grm. Chrom erhalten. Nach der Rechnung müfsten 10 Grm. erhalten werden. Der Verlust mag theils von einer unvermeidlichen partiellen Oxydation des Chlorids durch den Luftzutritt herrühren, wie die grüne Farbe der Schlacke andeutet, theils davon, dafs ein kleiner Theil des Chroms mit dem Zink chemisch verbunden zu sein scheint und dieses von der Säure mit aufgelöst wird, wie die blaugrüne Farbe der Zinklösung zeigt.

Das so dargestellte Chrom ist ein hellgraues, sehr krystallinisches, schimmerndes Pulver. Schon bei 50facher Vergröfserung erkennt man darin tannenbaumförmige Krystallaggregate mit einzelnen sehr scharfen *Rhomboëdern* von grofsem Glanz und fast zinnweifser Farbe. Bei Ausführung der Reduction in gröfserem Mafsstabe wird es gewifs gelingen, die Krystalle so grofs zu erhalten, dafs sie sich zu genauen Formbestimmungen eignen.

Sein specifisches Gewicht, bestimmt mit 4,742 Grm., fand ich = 6,81 bei 25° C. Es wirkte durchaus nicht auf die Magnetnadel.

An der Luft zum Glühen erhitzt, läuft es gelb und blau an, wie Stahl, ohne zu verbrennen; erst nach und nach bedeckt es sich mit einer dünnen Lage von grünem Oxyd. Es war nicht möglich, nur 0,5 Grm. durch einstündiges Glühen an der Luft vollständig zu oxydiren. In die durch Sauerstoffgas angeblasene Alkoholflamme gestreut, verbrennt es mit Funkensprühen, jedoch weniger glänzend als Eisen. Dagegen verbrennt es auf chlorsaurem Kali, wenn dieses kaum zum Schmelzen erhitzt ist, mit blendendweifsem Feuer zu chromsaurem Kali. Von schmelzendem Salpeter wird es ohne Feuererscheinung, aber sehr leicht, zu Chromsäure oxydirt. In schmelzendem kohlensaurem Natron bleibt es unverändert.

In Chlorgas erhitzt verglimmt es lebhaft zu violettem Chlorid.

In einem böhmischen Glasrohr auf einem Platinschiffchen eine Stunde lang in einem durch Kohlensäuregas aus heifsem Wasser zugeführten Strom von luftfreiem Wasserdampf zum starken Glühen erhitzt, wurde es nur oberflächlich in grünes Oxyd verwandelt. Der Versuch wurde angestellt in der Hoffnung, auf diese Weise das magnetische Oxyd hervorzubringen.

Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwickelung leicht zu blauem Chlorür aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure, die Eisen leicht auflöst, ist ohne Wirkung auf das Chrom; erwärmt man aber gelinde, so tritt plötzlich eine sehr heftige Einwirkung ein, und das rückständige Metall erlangt nun die Eigenschaft, selbst nach dem Abwaschen nachher von der verdünntesten Schwefelsäure leicht aufgelöst zu werden. Selbst von concentrirter und siedender Salpetersäure wird es nicht im Geringsten angegriffen.

Dieses Chrom konnte möglicherweise eine Zinkverbindung sein. Es wurden daher 0,5 Grm. in Salzsäure unter Zumischung einiger Tropfen Salpetersäure aufgelöst und das Chromoxyd durch kohlensauren Baryt ausgefällt. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit war aber keine Spur Zink zu entdecken.

Bei einem Versuch, aus dem Chlorid das Metall auf die obige Weise durch Cadmium zu reduciren, in der Hoffnung, vielleicht bessere Krystalle zu erhalten, explodirte die Masse, sobald sie zum Schmelzen kam, mit solcher Heftigkeit, dafs nichts im Tiegel zurückblieb. Wahrscheinlich ist diefs eine Folge von der viel heftigeren momentanen Einwirkung des Cadmiums und dessen plötzlicher Verwandlung in Dampf. Mit Magnesium dagegen geht die Reduction ruhig und sehr

vollständig vor sich, ohne aber vor der mit Zink einen Vorzug zu haben.

Die Bereitung gröfserer Mengen von Chromchlorid ist bekanntlich wegen der Gefäfse mit allerlei Schwierigkeiten verknüpft. Auf folgende Art kann man sich diesen schönen Körper leicht in jeder beliebigen Menge darstellen. Man formt aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kienrufs mit Stärkekleister kleine Kugeln, glüht diese in einem bedeckten Tiegel durch und füllt damit einen Tiegel an, dessen Boden mit einer Oeffnung durchbohrt ist, in welche man ein etwa 6 Zoll langes Stück eines schmalen Porcellanrohrs eingekittet hat. Die nur wenig aus dem Boden ragende Mündung dieses Rohrs wird mit einem ganz kleinen Tiegel überdeckt, um das Hineinfallen der Kugeln zu verhindern. In die Mündung dieses gröfseren Tiegels wird dann ein zweiter umgekehrt eingesetzt und eingekittet, dessen Boden zur Abführung des Kohlenoxydgases ebenfalls mit einer kleinen Oeffnung durchbohrt ist. Dieser Apparat wird nun so auf den Rost eines gewöhnlichen Windofens gestellt, dafs das Porcellanrohr unter den Rost zu stehen kommt und hier mit dem Leitungsrohr eines Chlorentwickelungsapparates in Verbindung gesetzt werden kann. Nachdem der Apparat mit getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, bringt man den unteren Tiegel zum starken Glühen und regirt nun das Feuer so, dafs das entstehende Chlorid sich in dem oberen Tiegel als Sublimat condensirt. Da das Chromchlorid beim Erhitzen an der Luft in Oxyd verwandelt wird, so ist es wichtig, nach beendigter Operation noch während des Erkaltens Chlorgas durch den Apparat zu leiten; auch ist man dann sicher, dafs kein Chlorür entsteht. Es versteht sich, dafs man die Operation im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfang vorzunehmen hat. Das Chlorid mufs nachher mit Wasser ausgewaschen werden, weil es vom Tiegel Chloraluminium

enthält. Enthält es Chlorür, wie es der Fall ist, wenn man nicht für einen gehörig starken Chlorstrom gesorgt hat, so veranlafst dieses beim Auswaschen die Auflösung auch von mehr oder weniger Chlorid, das man verliert.

W.

Synthese der Essigsäure;

von *J. A. Wanklyn.*

In einer früheren Abhandlung *) habe ich gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Kohlensäure auf eine aus Aethyl und einem Alkalimetall bestehende Verbindung Propionsäure entsteht. Es war zu vermuthen, dafs die entsprechenden Verbindungen aller dem Aethyl homologen Radicale ein analoges Verhalten zeigen. Ich habe für die Methylverbindung nachgewiesen, dafs sie dieses in der That thut; sie bildet bei Einwirkung von Kohlensäure Essigsäure, wie diefs aus den folgenden Einzelnheiten meiner Untersuchungen hervorgeht.

Etwas Natriummethyl wurde im Gemische mit Zinkmethyl, Zink, Natrium und Aether in der Art erhalten, dafs Natrium mit einer Lösung von Zinkmethyl in Aether zusammengebracht wurde. Das so erhaltene Product wurde in zwei Portionen getheilt, deren eine der Einwirkung von trockener Kohlensäure ausgesetzt wurde, während ich die andere zum Zweck der Vergleichung aufbewahrte.

Bei dem Zuleiten von Kohlensäure zu dem Natriummethyl trat Wärmeentwickelung ein. Nachdem die Einwirkung sich

---

*) Diese Annalen CVII, 125.

vollendet hatte, wurde die entstandene feste Masse mit etwas Quecksilber zusammengerieben, um etwa frei vorhandenes Natrium in ein Amalgam umzuwandeln, welches Wasser nicht mit so grofser Heftigkeit zersetze. Als das Product dann mit einem Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure destillirt wurde, ging eine Flüssigkeit über, welche auf das Deutlichste den Geruch und den Geschmack der Essigsäure zeigte. Diese saure Flüssigkeit wurde noch einmal destillirt und dann mit reinem Silberoxyd gesättigt. Das entstehende Silbersalz wurde aus seiner Lösung in heifsem Wasser krystallisirt erhalten, die Krystalle von der Mutterlauge befreit und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet bis sie nicht mehr an Gewicht verloren. Sie waren farblos und sehr leicht.

I. 0,0894 Grm. dieser Krystalle hinterliefsen bei vorsichtigem Glühen 0,0580 Grm. metallisches Silber = 64,88 pC.

II. 0,1597 Grm. hinterliefsen 0,1022 Grm. Silber = 64,00 pC.

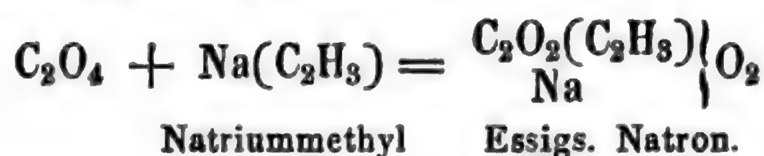
Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des essigsauren Silbers, für welches sich 64,67 pC. Silber berechnen.

Um die Säure noch weiter als Essigsäure nachzuweisen, wurde ein Theil derselben in Natronsalz umgewandelt und dieses mit arseniger Säure erhitzt, wo sich Kakodyl in reichlicher Menge entwickelte.

Um darzuthun, dafs die Essigsäure wirklich von der Einwirkung der Kohlensäure auf das Natriummethyl, und nicht etwa von einer Oxydation das noch bei dem Natriummethyl vorhandenen Aethers herstammte, stellte ich mit der Portion des Natriummethyl enthaltenden Gemisches, welche wie oben bemerkt zur Vergleichung zurückgestellt worden war, folgende Versuche an. Ich rieb sie auch mit Quecksilber zusammen, destillirte mit verdünnter Schwefelsäure

und digerirte das Destillat mit Silberoxyd. Weder liefs sich der Geruch nach Essigsäure beobachten, noch wurde bei dem Verdunstenlassen der mit Silberoxyd digerirten Flüssigkeit im leeren Raume ein krystallinisches Silbersalz erhalten. Auch liefs sich keine Bildung von Kakodyl wahrnehmen, als der Abdampfrückstand der mit etwas kohlensaurem Natron versetzten Flüssigkeit mit arseniger Säure gemischt erhitzt wurde.

Aus allem diesem geht hervor, dafs bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl unter Wärmeentwickelung essigsaures Natron entsteht :



$$C_2O_4 + Na(C_2H_3) = \left.\begin{matrix} C_2O_2(C_2H_3) \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$$

Natriummethyl   Essigs. Natron.

Ich beabsichtige, die Synthese der Capronsäure in ähnlicher Weise zu versuchen.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen wurden in dem Laboratorium von Prof. Bunsen ausgeführt.

Heidelberg im April 1859.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Wenn die binären Atomgruppen C_2H_3, C_4H_5, C_6H_7 u. s. w., welche als Alkoholradicale bezeichnet werden, sich mit gewissen unzerlegbaren Körpern vereinigen, so entstehen

*) Compt. rend. XLVIII, 833.

neue, complicirter zusammengesetzte Radicale, die eine ganz ähnliche Rolle spielen wie die darin enthaltenen unzerlegbaren Körper und welche, wie diese, fähig sind, mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Säuren u. a. scharf bestimmte Verbindungen zu bilden.

Läfst man auf die so entstandenen Sauerstoff-, Chlor-, Jodverbindungen u. s. w. Substanzen einwirken, welche mit gröfserer Affinität zum Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. begabt sind, so werden die Radicale unzersetzt ausgeschieden, gerade so wie bei der Einwirkung von Zink auf Kupfer-, Blei-, Silberverbindungen u. a. die letzteren Metalle ausgeschieden werden.

Tritt eine der Atomgruppen C_2H_3, C_4H_5 u. s. w. mit einem stark electronegativen unzerlegbaren Körper, Selen, Tellur, Arsen o. a., nach gleichen Aequivalenten zu einer Verbindung $C_{2n}H_{2n+1}R$ zusammen, so zeigt das neue Radical eine beträchtliche Neigung, mit Sauerstoff saure Verbindungen zu bilden, die denen des in ihm enthaltenen unzerlegbaren Körpers sehr ähnlich sind; gleiches gilt auch noch im Allgemeinen für die Verbindungen von der Form $(C_{2n}H_{2n+1})_2R$. Treten drei Molecule Alkoholradical mit dem electronegativen Körper zusammen, so zeigt das neue Radical Neigung, vorzugsweise basische Verbindungen zu bilden. Gehen endlich vier Molecule des Alkoholradicals in die Verbindung ein, so bildet das in dieser Art entstehende Radical mit Sauerstoff Basen, deren Stärke nur der des Kali's oder Natrons zu vergleichen ist, mit welchen Alkalien jene Basen die gröfsten Aehnlichkeiten zeigen. Namentlich bei den Arsenverbindungen tritt diefs auf das Deutlichste hervor.

Es ergiebt sich hieraus, dafs mit der zunehmenden Anzahl der sich mit dem unzerlegbaren Körper vereinigenden Alkoholmolecule die so entstehenden Radicale mehr und mehr fähig werden, mit Sauerstoff basische Verbindungen zu bilden.

Vereinigen sich die Alkoholradicale mit stark electropositiven unzerlegbaren Körpern, wie Natrium, Zink u. a., so entstehen Verbindungen von der Form $C_{2n}H_{2n+1}R$, welche sich den Alkalimetallen ähnlich verhalten, sich direct an der Luft entzünden und wie die Alkalimetalle mit äufserster Heftigkeit das Wasser zersetzen; so verhalten sich das Natriumäthyl und das Zinkäthyl zu dieser Flüssigkeit, wobei sie Natron oder Zinkoxyd bilden, während gleichzeitig der aus dem Wasser stammende Wasserstoff zu der Gruppe $C_{2n}H_{2n+1}$ tritt und ein Hydrür $C_{2n}H_{2n+1}H$ bildet.

Ersetzt man endlich die an den beiden äufsersten Enden der Reihe stehenden unzerlegbaren Körper durch zwischenstehende, wie z. B. Zinn, Blei, Quecksilber, so erhält man neue Radicale, welche nicht mehr so, wie die vorhergehenden, die Zersetzung des Wassers bewirken, und die direct, wie die darin enthaltenen Metalle, sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. a. vereinigen und Verbindungen bilden, deren Eigenschaften die gröfsten Aehnlichkeiten mit denen der jedermann bekannten Oxyde, Chloride und Jodide der Metalle zeigen.

Ich hatte vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Riche Untersuchungen über die Verbindungen unternommen, welche aus der Vereinigung des Zinns mit Alkoholradicalen hervorgehen; diese Versuche erwiesen die Existenz von Radicalen von der Form $C_{2n}H_{2n+1}Sn$, im Einklang mit den Resultaten, welche Frankland etwa zu derselben Zeit veröffentlichte. Auch Löwig hat Untersuchungen über diesen Gegenstand bekannt gemacht und eine grofse Zahl zinnhaltiger Radicale kennen gelehrt, deren einige eine ziemlich abnorme Zusammensetzung zeigen; ich glaubte, dafs es von einigem Interesse sei, diese Untersuchung gründlich wieder aufzunehmen, und die Resultate meiner ersten Versuche theile ich hier mit.

Wurtz' Untersuchungen über die Alkoholradicale haben mit Bestimmtheit dargethan, dafs bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl die Jodverbindungen der Alkalimetalle entstehen, während gleichzeitig die Alkoholradicale frei werden.

Versuche, welche ich angestellt habe, zeigen andererseits, dafs bei der Einwirkung von reinem Zinn auf Jodmethyl oder Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren bei 140 bis 150° sich fast ausschliefslich schön krystallisirbare Verbindungen C_2H_3SnJ und C_4H_5SnJ bilden, ohne dafs bemerkbare Gasentwickelung eintritt. Diese Thatsachen veranlafsten mich, die Einwirkung einer Reihe Legirungen von Zinn und Natrium auf die Jodverbindungen der verschiedenen Alkoholradicale zu untersuchen, wobei ich das Zusammensetzungsverhältnifs jener Legirungen innerhalb weiter Grenzen verschieden sein liefs. So liefs ich in zugeschmolzenen Röhren auf Jodäthyl und Jodmethyl nach einander Legirungen einwirken, die auf 1 Theil Natrium 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24, 50, 100 Theile Zinn enthielten.

Bei der Einwirkung der beiden ersten Legirungen wurden fast nur freie Radicale erhalten, während die folgenden Legirungen mir nur Jodverbindungen ergaben.

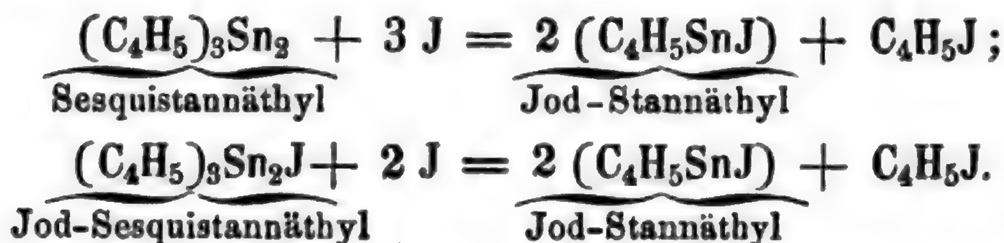
Die 8, 10 und 12 Theile Zinn auf 1 Theil Natrium enthaltenden Legirungen geben mit Jodäthyl fast nur eine flüssige und flüchtige Jodverbindung, welche sehr stark, an Senf erinnernd riecht, zum Thränen reizt, und deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_4H_5)_3Sn_2J$ (4 Vol. Dampf entsprechend) ausgedrückt ist. Dieselbe siedet bei 208 bis 210°; ihr spec. Gewicht ist = 1,833 bei 15°. Bei der Einwirkung löslicher Silbersalze giebt diese Jodverbindung Jodsilber und Salze von der allgemeinen Formel $(C_4H_5)_3Sn_2O, A$ (A = Säure), welche meistens sehr gut krystallisiren. Das die Basis dieser Salze bildende Oxyd ist flüchtig, hat einen starken Geruch

welcher sich in allen seinen Verbindungen wieder findet, und sättigt die Säuren sehr gut; seine Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_3Sn_2O$.

Die 18 und 24 Theile Zinn auf 1 Theil Natrium enthaltenden Legirungen liefern, aufser der eben besprochenen Jodverbindung, eine in schönen Nadeln krystallisirende, nach dem Reinigen durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz geruchlose Substanz, welche Nichts Anderes als Jod-Stannäthyl $(C_4H_5)SnJ$ ist.

Die Legirungen, welche 4 und 6 Theile Zinn auf 1 Theil Natrium enthalten, geben nur Radicale. Das eine derselben, eine sehr dünnflüssige und unzersetzt flüchtige Substanz, ist Sesquistannäthyl $(C_4H_5)_3Sn_2$. Dieses absorbirt direct den Sauerstoff und bildet wieder das krystallisirbare Oxyd, welches oben besprochen wurde. Es verbindet sich auch direct mit Chlor, Brom und Jod, unter Bildung flüssiger Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Setzt man Jod in kleinen Portionen zu und hält das Gemische kalt, so bildet sich nur die flüssige Jodverbindung; vernachlässigt man diese Vorsichtsmafsregeln, so bildet sich eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, während sich gleichzeitig eine sehr flüchtige Flüssigkeit entwickelt, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Jodäthyls zeigt. Um den hierbei statthabenden Vorgang besser zu ergründen, liefs ich Jodkrystalle in ganz reines Jod-Sesquistannäthyl fallen; das Jod verschwand rasch und das Gemisch erwärmte sich; ich fuhr mit dem Zusatz von Jod fort, unter gelinder Erwärmung zur Unterstützung der Einwirkung, bis die braune Färbung nicht mehr verschwand; ich erhielt auf diese Art zwei Producte, welche sich sehr leicht von einander trennen lassen. Das eine, eine leichtbewegliche, zwischen 70 und 75° siedende Flüssigkeit, ist Nichts Anderes als Jodäthyl; das andere, in schönen Prismen krystallisirende, ist Jod-Stannäthyl. Diese sehr

glatt vor sich gehenden Einwirkungen finden ihre Erklärung in den Gleichungen :



$$\underbrace{(C_4H_5)_3Sn_2}_{\text{Sesquistannäthyl}} + 3\,J = \underbrace{2\,(C_4H_5SnJ)}_{\text{Jod-Stannäthyl}} + C_4H_5J\,;$$

$$\underbrace{(C_4H_5)_3Sn_2J}_{\text{Jod-Sesquistannäthyl}} + 2\,J = \underbrace{2\,(C_4H_5SnJ)}_{\text{Jod-Stannäthyl}} + C_4H_5J.$$

Es findet also hier ein Uebergang statt aus der Reihe des Sesquistannäthyls in die des Stannäthyls, welcher letzteren gröfsere Beständigkeit zukommt. — Das Brom verhält sich in ganz entsprechender Weise, wie das Jod.

Das zweite Radical, welches bei der Einwirkung einer an Natrium reichen Legirung auf Jodäthyl entsteht, ist gleichfalls flüssig, unterscheidet sich aber von dem eben besprochenen durch seine Oelconsistenz und dadurch, dafs es in Alkohol leicht löslich ist. Dieses Radical, welches bei dem Erhitzen zersetzt wird, ist Stannäthyl C_4H_5Sn. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod, und bildet krystallisirbare Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Es absorbirt direct den Sauerstoff und bildet damit ein nicht flüchtiges weifses Pulver, welches sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen vereinigt.

Das Jodmethyl giebt sowohl bei Einwirkung von reinem Zinn als bei der der Legirungen von Zinn und Natrium Resultate, welche den im Vorhergehenden besprochenen ganz analog sind und bezüglich deren ich das eben Gesagte nur zu wiederholen hätte.

Wie ich auch die Versuche abändern mochte, stets habe ich nur die im Vorstehenden genannten Radicale erhalten. Durch Verbindung mit Methyl oder Aethyl könnte also das Zinn je zwei Radicale bilden, nämlich :

Stannmethyl	C_2H_3Sn	Stannäthyl	C_4H_5Sn
Sesquistannmethyl	$(C_2H_3)_3Sn_2$;	Sesquistannäthyl	$(C_4H_5)_3Sn_2$.

Die in der oberen Linie stehenden Radicale bilden mit Sauerstoff Verbindungen, welche nicht flüchtig, krystallisirbar und geruchlos sind, während die in zweiter Linie stehenden Radicale mit Sauerstoff Verbindungen bilden, welche krystallisirbar, flüchtig, durchdringend riechend sind und diese letztere Eigenschaft auf alle ihre Verbindungen übertragen.

In dieser ersten Arbeit wollte ich vorzugsweise die Radicale untersuchen, welche neben Methyl oder Aethyl Zinn enthalten, und mich mit ihren wichtigsten Verbindungen beschäftigen, um ihre wahre Natur festzustellen. Nächstens werde ich in einer anderen Arbeit die hauptsächlichsten Eigenschaften analoger Verbindungen, welche Blei enthalten, kennen lehren. Schliefslich will ich noch bemerken, dafs das Magnesium kräftig auf Jodäthyl einwirkt, unter Bildung von Producten, die den durch das Zink erzeugten ganz vergleichbar sind; es liefs sich dieses Resultat bei der zwischen Zink und Magnesium herrschenden Analogie voraussehen.

Ueber einige Derivate des Jodmethylens;

von Prof. Dr. *A. Butlerow.*

In einer früheren Arbeit habe ich gezeigt*), dafs bei der Einwirkung des Natriumalkoholats auf Jodoform Jodmethylen $C_2H_2J_2$ gebildet wird. Die besten Resultate erhielt ich, wenn 9 Aequivalente Alkoholat auf 4 Aeq. Jodoform nach und nach einwirkten. Die Lösung des Alkoholats mufs nicht zu sehr concentrirt sein, so dafs sie bei gewönlicher Tem-

*) Diese Annalen CVII, 110.

peratur nur Spuren von Krystallen zeigt, und darf durch die Einwirkung der Luft nicht braun gefärbt sein.

Weiter habe ich auch festgestellt, dafs das Jodmethylen, indem es mit essigsaurem Silberoxyd eine wechselseitige Zersetzung erleidet, zweifach-essigsaures Methylglycol liefert. Erhitzt man, nach der von Wurtz gegebenen Methode, ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen dieser Körper mit einem Zusatze von Eisessig bei 100° einige Stunden lang, so läfst das gebildete Product sich am besten auf folgende Weise abscheiden. Die ganze Masse wird im Oelbade so lange einer Destillation unterworfen, als noch Flüssigkeit übergeht; man rectificirt das erhaltene Destillat und sammelt nur den über 150° übergehenden Theil; diesen sättigt man vollständig mit gebranntem Kalk, wobei die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Ist nach einigen Stunden alle freie Säure gebunden, so setzt man Wasser hinzu, bis der gebildete essigsaure Kalk sich ganz auflöst. Das zweifach-essigsaure Methylglycol scheidet sich dabei ölförmig aus. Es wird über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch Destillationen über trockenes essigsaures Silberoxyd und über ein wenig gepulverten gebrannten Kalk von den letzten Spuren des Jodmethylens und der Essigsäure befreit. Diese Operationen verändern die essigsaure Verbindung nicht.

Die früher von mir gegebenen Analysen dieser Verbindung konnten keinen Zweifel über ihre Zusammensetzung lassen, stimmten aber doch mit der Theorie nicht nahe genug. Dieses veranlafste mich, das zweifach-essigsaure Methylglycol von neuem zu analysiren, und ich gelangte dabei zu folgenden Resultaten :

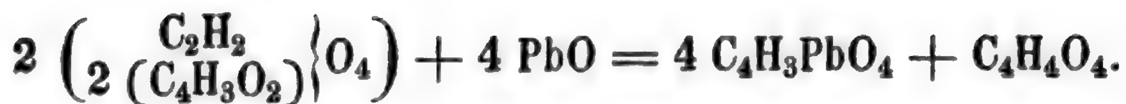
1) 0,2200 Substanz lieferten 0,3635 CO_2 u. 0,1220 HO.

2) 0,2393 „ „ 0,3935 „ „ 0,1330 „

Daraus ergiebt sich :

	1.	2.	Theorie
C_{10}	45,04	44,83	45,45
H_8	6,13	6,14	6,06
O_8	48,83	49,03	48,48.

Diese Substanz giebt, nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Glycole mit Aetzkali behandelt, bekanntlich kein Methylglycol. Ich dachte, dafs die Einwirkung anderer weniger energischer Basen vielleicht zur Darstellung des letzten Körpers geeigneter sich erweisen würde, bekam aber bei der Zersetzung der essigsauren Verbindung durch Kalkhydrat oder Bleiglätte mit Wasser doch kein Methylglycol. Essigsaure Salze der angewandten Oxyde wurden dabei aber in reichlicher Menge gebildet. Die Zersetzung geht leicht vor sich, wenn man die Substanzen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt. Es konnte hier keine Bildung von Ameisensäure wahrgenommen werden, obschon es sehr wahrscheinlich ist, dafs bei der Zersetzung des zweifach-essigsauren Methylglycols durch Alkalien das Methylenmolecul in eine Säure übergeht. Ich habe wenigstens bei Anwendung des Barytwassers für diese Zersetzung und bei späterer Bestimmung des aufgelösten Baryts immer zu hohe Zahlen erhalten. Von anderer Seite läfst folgender Versuch keinen Zweifel über die Zerstörung des Methylenmoleculs bei der Zersetzung der essigsauren Verbindung mittelst Bleiglätte : kocht man das zweifach-essigsaure Methylglycol mit Wasser und setzt allmälig Bleioxyd hinzu, so löst sich dieses und es scheidet sich dabei kohlensaures Bleioxyd aus. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Zersetzung in zugeschmolzenen luftleeren Glasröhren vor sich gehen läfst. Es bildet sich dabei kein anderes unlösliches Bleisalz, die Lösungen zeigen aber den Geruch des weiter unten beschriebenen Dioxymethylens $C_4H_4O_4$, welches hier wirklich nach folgendem Schema gebildet werden könnte :



$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ 2\,(C_4H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_4\right) + 4\,PbO = 4\,C_4H_3PbO_4 + C_4H_4O_4.$$

Ammoniakgas zersetzt das zweifach-essigsaure Methylglycol leicht und vollständig, das Methylglycol wird aber hier auch nicht gebildet. Endlich kann das Wasser allein auch die Zersetzung bewirken : Das zweifach-essigsaure Methylglycol ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser ohne Zersetzung löslich; erhitzt man aber dasselbe in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° mit einer bei gewöhnlicher Temperatur für die Lösung selbst nicht hinreichenden Menge Wasser ungefähr 20 Stunden lang, so löst und zersetzt sich das Oel vollständig; es wird Essigsäure regenerirt, aber kein Methylglycol, sondern ein anderer starrer Körper gebildet. Diesen erhält man als einen weifsen Rückstand, wenn man die wässerige Lösung im luftfreien Raume bis zum Trocknen verdunstet. Ich habe ihn noch nicht weiter untersucht; er ist im Wasser leicht löslich und scheint saure Eigenschaften zu besitzen. Beim Erhitzen ist er theilweise flüchtig und giebt ein krystallinisches Sublimat.

Alle diese Thatsachen sprechen für die Nichtexistenz eines Glycols, welches das Radical C_2H_2 der Jodverbindung enthalten sollte.

Eine innige Mischung des Jodmethylens mit oxalsaurem Silberoxyd, zu 1 Aeq. von jedem, zeigt bei vorsichtigem Erhitzen eine heftige explosionsartige Reaction; es entwickelt sich ein brauner Dampf und ein besonderer scharfer Geruch. Unter diesen Umständen ist man nicht im Stande, irgend ein reines Product zu erhalten. Setzt man aber zum Gemisch ungefähr 2 Theile Glaspulver, oder, was noch besser ist, bedeckt man die Mischung mit einer Schicht rectificirten Steinöls und erhitzt dann vorsichtig, so tritt eine regelmäfsige langsame Zersetzung ein; es wird ein Gas reichlich entwickelt und es bildet sich eine neue starre und flüchtige

Substanz. Diese sublimirt oder geht mit den Steinöldämpfen in die kaltgehaltene Vorlage über, und condensirt sich hier unter der characteristischen Form einer dünnen, weifsen, die Wände gleichförmig bedeckenden und an denselben stark anhaftenden Schicht. Gegen das Ende der Operation sublimirt Oxalsäure in Krystallen. — Das über Quecksilber gesammelte Gas wird bei der Behandlung mit Aetzlauge mehr als zur Hälfte absorbirt; der Rest davon zeigt bei der Verbrennung die characteristische blaue Flamme und liefert bei der Verpuffung mit Sauerstoff in einem Eudiometer genau zweimal so viel Kohlensäure, als die durch die Verpuffung herbeigeführte Volumverminderung beträgt. Das Gas besteht also aus Kohlensäure und Kohlenoxyd. Nachdem der neue Körper von den Glaswänden abgelöst war, wurde er zwischen Papier ausgeprefst, mit Aether, Alkohol, Wasser und wieder mit Alkohol und Aether, der Reihe nach, ausgewaschen. Endlich wurde die über Schwefelsäure getrocknete Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre sublimirt. So gereinigt, stellte sie weifse durchscheinende, harte und spröde Rinden vor, die eine undeutlich krystallinische Textur besafsen. Die Analysen dieses Körpers gaben folgende Resultate :

1) 0,1948 Substanz lieferten 0,2793 CO_2 u. 0,1183 HO.
2) 0,2250 „ „ 0,3228 „ „ 0,1390 „

Daraus ergiebt sich :

	1.	2.	Theorie
C	39,06	39,11	40,00
H	6,72	6,84	6,66
O	54,22	54,05	53,33.

Die geringe Quantität der Substanz verhinderte mich, eine neue Methode zu suchten, um dieselbe im reineren Zustande zu erhalten. Uebrigens läfst die von mir vorgenommene Bestimmung der Dampfdichtigkeit keinen Zweifel über ihre Constitution und führt zu der Formel $C_4H_4O_4$. Diese

Bestimmung wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt und die Tension des Quecksilberdampfes mit in die Rechnung gebracht.

Quantität der Substanz = 0,0527, Temperatur = 157°, Volum des Dampfes = 36,5 CC., Barometer = 761^{mm} bei 19°, Höhe der Quecksilbersäule 113^{mm}, Tension des Quecksilberdampfes (nach Avogrado) = 2,6^{mm}.

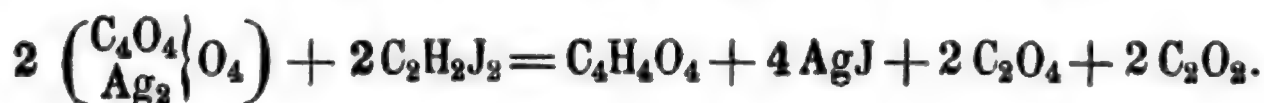
Die nach diesen Daten berechnete Dampfdichtigkeit ist 2,07, während die theoretische, für die Formel $C_4H_4O_4$ berechnete 2,06 beträgt. Diesen neuen Körper, der mit Essigsäure isomer ist und zweimal die Elemente des Methylenoxyds enthält, bezeichne ich mit dem Namen *Dioxymethylen* *).

Das Dioxymethylen hat bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keinen, beim Erhitzen aber entwickelt es einen besonderen, scharfen, reizenden Geruch, der mit dem Geruche des zweifach-essigsauren Methylglycols eine gewisse Analogie besitzt. Es verhält sich neutral gegen Lackmuspapier und hat keinen Geschmack. Das Dioxymethylen kann ohne zu schmelzen sublimirt werden, es verflüchtigt schon unter 100°, einige Grade darüber wird die Dampfbildung sehr bemerkbar; um aber den Körper (bei der Dampfdichtigkeitsbestimmung) gänzlich in Gasform überzuführen, mufste er über 150° erhitzt werden; bei ungefähr 152° schmilzt er dann und geräth gleich darauf in's Kochen. Erhitzt man schnell ein Stückchen Dioxymethylen, so schmilzt es und siedet zu derselben Zeit. Mit Wasser, Alkohol und Aether kurze Zeit gekocht löst es

*) Als ich vor einiger Zeit die Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit untersuchte, habe ich bei der Behandlung des erhaltenen jodhaltigen Productes mit oxalsaurem Silberoxyd die Bildung einer Substanz bemerkt, welche ich jetzt als Dioxymethylen zu erkennen im Stande bin. Bei der Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit wird also, mit den anderen Producten zusammen, Jodmethylen gebildet.

sich nicht auf; erhitzt man aber das Dioxymethylen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° mehrere Stunden lang, so löst es sich vollständig. Die Lösung im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunstet giebt einen weifsen Rückstand, der zum gröfsten Theil unverändertes Dioxymethylen zu sein scheint.

Die organische, im oxalsauren Silberoxyde eingeschlossene Gruppe nimmt, wie aus dem Vorhergehenden leicht einzusehen ist, keinen Theil an der Bildung des Dioxymethylens. Vielleicht mäfsigt sie nur, indem sie gasförmige Producte bildet, die Energie der Einwirkung. Der ganze Vorgang kann durch folgende Gleichung vorgestellt werden :



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4O_4\\ Ag_2\end{matrix}\right\}O_4\right) + 2\,C_2H_2J_2 = C_4H_4O_4 + 4\,AgJ + 2\,C_2O_4 + 2\,C_2O_2.$$

Die theilweise Oxydation des Dioxymethylens durch die in den Substanzen eingeschlossene Luft, oder Spuren von Feuchtigkeit und von freiem Jod, welches fast immer im Jodmethylen zugegen ist, erklären die Bildung der Oxalsäure und die der Kohlensäure in einer mehr als die Hälfte des Gasgemisches betragenden Menge. Das oxalsaure Salz verhält sich hier so, wie es eigentlich vom reinen Silberoxyde zu erwarten wäre. Und in der That, läfst man dieses letzte auf Jodmethylen unter solchen Umständen einwirken, wo eine zu energische Reaction unmöglich ist (z. B. unter dem Steinöl), so wird ein Theil des Jodmethylens in Dioxymethylen verwandelt, der andere bedeutendere Theil zersetzt sich aber gänzlich; es entwickeln sich Kohlensäure und Wasser, als Rückstand bleibt Jodsilber mit metallischem Silber, und man hat :

$$C_2H_2J_2 + 6\,AgO = C_2O_4 + H_2O_2 + 2\,AgJ + 4\,Ag.$$

Erhitzt man einfach ein Gemisch von Jodmethylen und Silberoxyd, so tritt bei der Erwärmung eine mit Lichterscheinung begleitete Verpuffung ein, und es werden nur

die eben genannten letzten Producte erhalten, ohne dafs sich Dioxymethylen bildet.

Man könnte das Dioxymethylen als den wirklichen Methylglycoläther betrachten, wenn die neuen Untersuchungen von Wurtz nicht gezeigt hätten, dafs die Aether der zweibasischen Alkohole dieselbe Anzahl der Kohlenstoffäquivalente wie die Alkohole selbst enthalten. Vielleicht ist hier eine Abweichung für das einfachste Glied der Reihe?

Unter den Umwandlungen, die das Dioxymethylen bei der Einwirkung verschiedener Reagentien erleidet, findet man einige, welche man im Methylglycoläther und im Formylaldehyd, mit denen es polymer ist, zu finden erwarten mufste.

Mit rothem Jodphosphor behandelt zeigt das Dioxymethylen eine starke Reaction; die Masse verkohlt sich theilweise, und bei ihrer Destillation mit Wasser erhält man Jodmethylen. Dieses erkennt man leicht nach den characteristischen Eigenschaften der Producte, welche es mit dem essigsauren und oxalsauren Silberoxyde liefert. Das Dioxymethylen oxydirt sich leicht im trockenen Zustande; mit Quecksilber- oder Silberoxyd erhitzt reducirt es dieselben. Salpetersäure und zweifach-chromsaures Kali mit verdünnter Schwefelsäure führen es in Kohlensäure und Wasser über. Mit Platinschwamm in ein zugeschmolzenes Sauerstoffgas enthaltendes Rohr eingeschlossen oxydirt sich das Dioxymethylen langsam bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur, und verwandelt es sich ebenfalls in Kohlensäure und Wasser. Erhitzt man diesen Körper ungefähr 10 Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser und Bleihyperoxyd, so wird kohlensaures und ameisensaures Bleioxyd gebildet.

Die Reaction endlich, die dieser Körper mit Ammoniak zeigt und die ich besonders zu erforschen beabsichtige,

verdient am meisten Aufmerksamkeit. Leitet man Ammoniakgas zum gepulverten Dioxymethylen, so erhöht sich die Temperatur, es wird eine wässerige Flüssigkeit abgeschieden, und es bildet sich ein neues, starres, krystallinisches Product. Dieses stellt eine flüchtige, leicht ohne Schmelzen krystallinisch sublimirbare Substanz vor, welche keinen Dioxymethylengeruch besitzt und basische Eigenschaften zu haben scheint.

Alle Versuche, das Radical C_2H_2 durch die Einwirkung der Alkalimetalle auf Jodmethylen darzustellen, führten zu keinem genügenden Resultat; andere Mittel der Zersetzung werden dazu vielleicht mehr geeignet sein. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodmethylen nicht ein; beim Erhitzen beginnt eine Gasentwickelung, die bald rascher wird und kurz darauf mit einer aufserordentlich heftigen Explosion endigt. Natrium wirkt eben so, nur ist die Explosion weniger stark. Wird Natriumamalgam, das $^1/_8$ Metall enthält, in Pulver zerrieben und mit Jodmethylen gemengt erhitzt, so entwickelt sich ein brennbares Gas; die Zersetzung ist aber nicht rein, denn aufser Jodnatrium bildet sich noch eine pulverige, schwärzliche, kohlereiche Substanz, welche die Eigenschaft hat zu verglimmen, wenn sie angezündet wird. Das Gas besteht, wie es die eudiometrischen Versuche dargethan haben, gröfstentheils aus freiem Wasserstoff und enthält nur wenig Kohlenstoff. Folgender Versuch macht dennoch die Anwesenheit des freien Methylens in diesem Gase sehr wahrscheinlich. Man leitet das Gas durch 3 Uförmige Röhren, welche unmittelbar über der Biegung auf einer Seite zu einer Kugel aufgeblasen sind. Die Kugeln der zwei ersten Röhren enthalten Alkohol und in dem Theile der Röhren über den Kugeln befindet sich mit Alkohol benetzte Baumwolle. Das dritte (letzte) Rohr enthält Wasser und mit Wasser befeuchtete Baumwolle. Das auf diese Weise von

den Jodmethylen- und Alkoholdämpfen befreite Gas wird in ein Brom enthaltendes Proberöhrchen geleitet. In diesem Röhrchen bemerkt man keine Jodausscheidung, das Gas geht meistentheils unabsorbirt fort; das Brom aber, wenn man es nach dem Versuche mit Aetzlauge behandelt, läfst einen Oeltropfen zurück, und dieses Oel besitzt den bekannten, dem Geruche der holländischen Flüssigkeit analogen Geruch.

Um Chlor- und Brommethylen darzustellen, liefs ich Chlor und Brom auf Jodmethylen einwirken. Wird Chlorgas zu Jodmethylen, das sich in einer Retorte unter Wasser befindet, geleitet, und die Retorte vorsichtig erhitzt, so sieht man eine sehr flüchtige Flüssigkeit in die Vorlage übergehen, während Jod in der Retorte krystallinisch abgeschieden wird. Die in der Vorlage gesammelte ölförmige Substanz, nachdem sie mit Chlorwasser und einigen Tropfen Kalilauge behandelt und über Chlorcalcium getrocknet war, ging während der Rectification bei 40 bis 41° über. Sie ist farblos, dichter als Wasser, aber weniger dicht als Jodmethylen, denn geschmolzenes Chlorcalcium sinkt in ihr zu Boden; sie hat einen penetranten, dem des Chloroforms sehr ähnlichen Geruch und erstarrt in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht. Diese Substanz ist eine mit dem gechlorten Chlormethyl von Regnault isomere Verbindung $C_2H_2Cl_2$.

Bei der Analyse lieferten 0,2542 der Substanz 0,8450 Chlorsilber, was 82,21 pC. Chlor entspricht, während die Formel 83,52 fordert. Bei dem gefundenen Chlorgehalte ist eine andere, als die oben gegebene Formel, unzulässig; bei der kleinen Quantität, mit welcher ich arbeitete, war aber die Substanz natürlicher Weise nicht ganz rein.

Wird Jodmethylen mit Brom behandelt, so scheidet sich ebenfalls Jod aus, und man bekommt ohne Zweifel die entsprechende Bromverbindung $C_2H_2Br_2$.

Was den Siedepunkt der Chlorverbindung anbetrifft, so ist zu bemerken, dafs der Siedepunkt des Chlormethylens, nach den Siedepunkten des Chloräthylens, Chlorpropylens und Chlorbutylens berechnet, ungefähr bei 65° sein müfste. Die Differenz zwischen den Siedepunkten des Chloräthylens und des Chloräthylidens von Wurtz beträgt ungefähr 25°; danach mufs das Chlormethyliden nahe bei 40° sieden. Es erscheint also nicht unwahrscheinlich, dafs die von mir dargestellte Verbindung $C_2H_2Cl_2$ *Chlormethyliden* sei, und dafs alle anderen mit ihr verwandten Körper nicht Methylen-, sondern Methylidenderivate vorstellen. Den Namen Methylen so lange beibehaltend, bis neue Analogieen uns zur Entscheidung der Frage bringen, halte ich für nothwendig, hier diese Beziehungen zu besprechen.

Kasan, 29. Mai 1859.

Einwirkung einiger zweiatomigen Haloïdverbindungen auf das oxalsaure Silberoxyd;

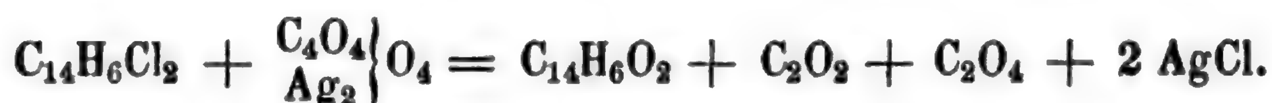
von *Nicolaus Golowkinsky.*

Die vorhergehenden Untersuchungen haben die Entstehung eines neuen Körpers, des Dioxymethylens, bei der Einwirkung des Jodmethylens auf das oxalsaure Silberoxyd dargethan. Ich dachte, dafs es nicht ohne Interesse sein würde, die Einwirkung anderer dem Jodmethylen analoger Haloïdverbindungen auf das oxalsaure Silberoxyd zu studiren.

Nach den Versuchen von Wicke wirkt das Chlorobenzol auf das oxalsaure Silberoxyd so heftig ein, dafs die

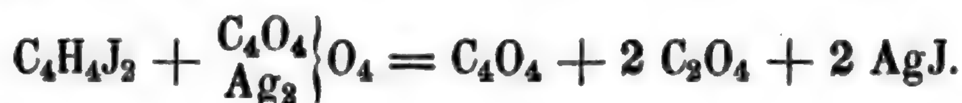
organische Substanz gänzlich zerstört wurde, und es war ihm unmöglich, irgend ein Product zu erhalten. Behandelt man indessen das oxalsaure Silberoxyd mit dem Chlorobenzol unter Steinöl, nach der Bereitungsmethode des Dioxymethylens, so bekommt man, bei vorsichtigem Erwärmen, eine sehr reine Reaction. Es entwickelt sich ein Gas, das aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht; aufserdem erhält man, bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer, Bittermandelöl.

Diese Reaction ist folglich jener, welche Dioxymethylen liefert, analog; nur verdoppelt sich hier das anstatt Chlor Sauerstoff aufnehmende Molecul nicht. Der Vorgang kann folgendermafsen ausgedrückt werden :



$$C_{14}H_6Cl_2 + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\ Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{14}H_6O_2 + C_2O_2 + C_2O_4 + 2\ AgCl.$$

Erhitzt man Jodäthylen mit oxalsaurem Silberoxyd unter Steinöl, so tritt die Zersetzung sehr leicht ein, sie ist aber weit weniger rein als die vorhergehende. Man erhält dabei ein Gas und Jodsilber, ohne dafs ein oxalsaures Glycol sich bilde. Das Gas ist ein Gemenge von Kohlensäure und Aethylengas. Man hat in der That :



$$C_4H_4J_2 + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\ Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_4O_4 + 2\ C_2O_4 + 2\ AgJ.$$

Das Verhalten des Bromamylens zum oxalsauren Silberoxyd ist dem des Jodäthylens vollkommen ähnlich.

Diese Versuche sind im chemischen Laboratorium der kaiserlichen Universität zu Kasan angestellt worden.

Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf Benzoylanilid;

von *A. Borodine* *).

Ein Gemisch von 1 Aeq. Benzoylanilid **) mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl wird bei mehrstündigem Erhitzen in verschlossenem Gefäfse auf 100° dunkelroth und dickflüssig (in der Kälte geht die Einwirkung nur langsam vor sich). Durch rasches Abspülen des Products mit einer kleinen Menge schwachen Weingeistes, Lösen in heifsem starkem Weingeist, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Eindampfen des Filtrats im Wasserbad erhält man eine harzige brüchige Masse (11 Grm. von 6 Grm. Benzoylanilid; 1 Aeq. Jodäthyl wirkt somit auf 1 Aeq. Benzoylanilid ein).

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in gewöhnlichem Aether, schwerlöslich in schwachem, leicht löslich in starkem Weingeist. Erhitzt schmilzt er und siedet er dann unter Zersetzung und Verflüchtigung von Jod. In weingeistiger Lösung wird er durch Silberoxyd, Bleioxydhydrat und Aetzkali unter Bildung von Jodmetall und einer jodfreien harzartigen Substanz zersetzt. Er löst sich in Schwefelsäure beim Erhitzen unter Zersetzung. In Lösung oder feucht der Luft ausgesetzt färbt er sich grün. Bei 100° getrocknet ergab er 37,02 pC. J; die Formel $C_{30}H_{16}NJ$ erfordert 37,50.

---

*) Im Auszug aus Petersb. Acad. Bull. XVII, 408.

**) Vgl. diese Annalen LXXVI, 304. *D. R.*

Bei der Behandlung dieses Körpers in weingeistiger Lösung mit Kali entsteht Jodkalium und eine, in nicht allzu verdünnter Lösung sich ausscheidende, harzartige Substanz. Mittelst Wasser wird, was von dieser noch gelöst bleibt, ausgefällt und Jodkalium und Aetzkali ausgewaschen. Zu weiterer Reinigung, die nur schwierig vollständig gelingt, wird die Substanz in Weingeist gelöst und mittelst Wasser fractionirt gefällt. So erhält man sie als eine harzartige weiche klebrige Masse, die in Wasser unlöslich, in Aether leicht, in Weingeist weniger leicht löslich ist; die weingeistige Lösung reagirt schwach alkalisch und giebt mit salpetersaurem Silber einen flockigen, rasch sich zersetzenden und schwärzenden Niederschlag. Jene Substanz löst sich in Schwefelsäure in der Wärme, aber beim weiteren Erhitzen wird sie unter Schwärzung zersetzt; für sich erhitzt schmilzt sie und siedet sie unter Zersetzung, wobei ein stark alkalisch reagirendes öliges Liquidum übergeht. Sie färbt sich an der Luft auch grün, doch weniger als die ursprüngliche Jodverbindung. Sie ergab 82,09-82,99 pC. C und 7,91-7,28 H; die Formel $C_{30}H_{16}NO$ fordert 82,56 pC. C und 7,33 H. — Bei Behandlung dieser Substanz mit Jodäthyl erhält man keine reine Reaction mehr.

Borodine schliefst aus diesen Versuchen, dafs das Benzoylanilid $C_{26}H_{11}N$ ein tertiäres Amid ist, Ammoniak NH_3, worin 2 H durch das zweiatomige Radical $C_{14}H_6$ und 1 H durch Phenyl $C_{12}H_5$ ersetzt sind; das Product der Einwirkung des Jodäthyls ist die Jodverbindung eines substituirten Ammoniums, und die hieraus durch Aetzkali erhaltene Substanz das entsprechende Oxyd.

Das salpetersaure Salz dieses Ammoniums läfst sich erhalten durch wechselseitige Zersetzung der Jodverbindung und salpetersauren Silbers bei der Mischung der weingeistigen Lösungen beider Körper. Wird zur Entfernung des

überschüssigen Silbersalzes später der Mischung gepulvertes Chlornatrium zugesetzt, das Filtrat im Wasserbad eingedampft und der Rückstand durch Waschen mit Wasser vom Natronsalz befreit, so erhält man die salpetersaure Verbindung als eine harzartige weiche, in Wasser und in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Masse. — Die essigsaure Verbindung erhält man aus der vorhergehenden durch Zersetzung derselben mit essigsaurem Kali, wobei salpetersaures Kali ausgeschieden wird; sie ist der salpetersauren Verbindung in den äufseren Eigenschaften ähnlich. — Beide Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen und färben sich an der Luft nur äufserst wenig; sie wurden nicht analysirt.

Ueber die Bildung von Weinsäure aus Milchzucker.

Wenn man die Mutterlauge von der Darstellung von Schleimsäure aus Milchzucker mit Salpetersäure zur Hälfte mit Kali neutralisirt und sich selbst überläfst, so gerinnt sie zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche *saures weinsaures* Kali ist, ohne Beimischung von zuckersaurem Kali.

J. L.

Ausgegeben den 13. August 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXI. Bandes drittes Heft.

Löthrohrversuche;

von *R. Bunsen.*

(Hierzu Fig. 1 bis 5 auf Tafel I.)

Mit der schon vor längerer Zeit von mir angegebenen Brennervorrichtung, in welcher Leuchtgas ohne rufsende und leuchtende Flamme verbrennt, kann man nicht nur alle Reactionen, zu denen man sonst eines Löthrohrs bedarf, viel sicherer und leichter hervorbringen, sondern auch die Gegenwart und näherungsweise selbst die Menge von Stoffen ermitteln, die mit Hülfe des Löthrohrs entweder gar nicht, oder nur auf höchst unzureichendem und umständlichem Wege gefunden werden können.

Fig. 1 stellt die Löthrohrlampe dar, deren Brennervorrichtung ich in Pogg. Ann. Bd. VI, S. 84 näher beschrieben habe. Auf den Trägern a a a a läfst sich der oben 30^{mm} und unten 55^{mm} weite conische Schornstein von Eisenblech unbeweglich so aufsetzen, dafs sich die Brennerröhre b in der Achse des Schornsteins befindet und 45^{mm} unterhalb der oberen Mündung desselben endigt. Die Flamme erhält dadurch die im verticalen Durchschnitt dargestellte Gestalt Fig. 2. a b a entspricht dem dunkeln Theile der gewöhn-

lichen leuchtenden Flamme und enthält das zuströmende, mit Luft gemischte, nicht brennende Gas. Stellt man den Gashahn so ein, dafs der Punkt b genau in die Ebene der oberen Schornsteinöffnung fällt, so erhält man eine Flamme von völlig constanten Dimensionen, die unbeweglich, in ihren Theilen scharf begrenzt ist, und sich jederzeit in ganz gleicher Beschaffenheit herstellen läfst. a d a b bildet den brennenden Flammenkegel derselben, welcher nur so wenig mit einem schwach himmelblauen Lichte leuchtet, dafs derselbe selbst bei schwachem Tageslichte unsichtbar bleibt, und dann nur noch dadurch wahrgenommen werden kann, dafs entfernte Gegenstände, welche man durch denselben hindurch betrachtet, in hohem Grade die Erscheinung des Luftwallens zeigen, wie man es über brennenden Kohlen oder bei der Betrachtung entfernter Objecte durch gute Fernröhre in heifsen Tagen wahrnimmt. An dem Flammenkegel läfst sich der innere *Mantel* a c a b von dem äufseren Mantel a d a c unterscheiden. Dieser äufsere Mantel ist daran kenntlich, dafs er intensiver blau gefärbt ist als der innere. Um die Proben, von denen man nie mehr anwendet, als der Hälfte oder dem dritten Theile eines Hirsekorns entspricht, der Flammenwirkung auszusetzen, dient der Halter Fig. 3. An demselben befinden sich zwei mit Tuch ausgefütterte Hülsen a a, in welchen die oben rechtwinkelig umgebogenen Glasstäbe b b sanft auf und ab und um ihre Achse bewegt werden können. Auf die rechtwinkelig umgebogenen Enden derselben lassen sich zwei zu massiven Enden ausgezogene Glasröhren c aufstecken; an diese sind ungefähr 0,145 Mm. dicke, an ihren Enden zu feinen Oehren umgebogene Platindrähte d d angeschmolzen. Damit diese Glasröhren auf den Glasstäben fest aufsitzen und doch sich dabei leicht und sanft hervorziehen und zurückschieben lassen, ist durch die ganze Länge derselben ein seidener, mit einem

Knoten versehener Faden hindurchgezogen, der wie eine Feder wirkt und eine sanft gleitende Reibung verursacht. Um dies bewerkstelligen zu können, ist die Röhre seitlich zu einer kleinen Oeffnung ausgeblasen, durch welche man den Faden hindurchführt. Fig. 4 zeigt eine solche Glasröhre in etwas gröfserem Mafsstabe. Berührt man das Pulver oder ein Körnchen der zu prüfenden Substanz mit dem befeuchteten Oehr des Platindrahtes, so haftet es daran und sintert oder schmilzt daran fest, wenn man es neben der Flamme eine Zeit lang erhitzt und dann in dieselbe einführt. Decrepitirende Substanzen müssen zuvor in einem bedeckten Platinlöffel geglüht werden. Mittelst des Halters Fig. 3 läfst sich die Probe dann an eine beliebige Stelle der Flamme bringen.

Die Temperatur, welche man durch die eben beschriebene Flamme hervorbringen kann, hängt vornehmlich von der Zusammensetzung des darin verbrennenden Leuchtgases ab. Das im hiesigen Laboratorium benutzte Gas zeigt nicht unerhebliche Schwankungen, wie sich aus folgenden, zu verschiedenen Zeiten von Prof. Landolt mit demselben ausgeführten Analysen ergiebt :

	1.	2.	3.	5.
Wasserstoff	39,30	41,04	44,00	41,37
Grubengas	40,56	40,71	38,40	38,30
Kohlenoxyd	4,95	7,64	5,73	5,56
Elayl	4,04	5,10	4,13	5,00
Ditetryl	3,15	2,18	3,14	4,34
Stickstoff	8,00	2,75	4,23	5,43
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00
Kohlensäure	0,00	0,58	0,37	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Berechnet man die Flammentemperatur dieser gerade mit dem zur Verbrennung nöthigen Luftquantum gemischten Gasmenge, so ergeben sich in der Reihenfolge der aufgeführten Analysen folgende Temperaturen : 2369° C.; 2252° C.;

2391° C.; 2386° C.; also im Mittel 2350° C. Man sieht, dafs die beobachteten Temperaturunterschiede verhältnifsmäfsig gering sind, und dafs die gesuchte Flammentemperatur durchschnittlich in runder Zahl zu 2300° C. geschätzt werden kann. Man würde indessen sehr irren, wenn man annehmen wollte, dafs dieselbe Temperatur überall in der Flamme wirklich vorhanden sei. Dieselbe kann vielmehr nur da herrschen, wo dem Leuchtgas genau die zu seiner Verbrennung nöthige Luftmenge sich beigemengt hat; wo der Luftgehalt mehr oder wo er weniger beträgt, mufs dieselbe eine niedrigere sein. Um den auf 2300° C. erhitzten Theil des brennenden Gases ausfindig zu machen, braucht man nur die Stelle in der Flamme zu suchen, wo die Temperatur ein Maximum erreicht. Diefs gelingt am Besten auf folgende Weise : Man steckt ein kleines stearinirtes Photometerdiaphragma von Zeichenpapier als Lichtschirm auf einen der Träger c c Fig. 3, und bringt das gegen 4 Mm. senkrecht aufgebogene Ende des Platindrahtes d in der Flamme zum Glühen, wodurch das Diaphragma so stark beleuchtet wird, dafs der nicht stearinirte Fleck desselben auf der der Lampe abgekehrten Fläche dunkel auf hellem Grunde erscheint. Beleuchtet man nun diese abgekehrte Fläche gleichfalls, und zwar mit einer constanten, möglichst entfernt stehenden Lichtquelle so stark, dafs der dunkele Fleck auf weifsem Grunde gerade verschwindet, und führt man dann den stets auf einer gleich langen Strecke glühend erhaltenen Draht an eine andere Stelle der Flamme, so läfst sich sogleich erkennen, ob die Glühhitze dieser Stelle gröfser oder geringer ist, als an der zuerst vom Drahte eingenommenen Stelle. Im ersteren Falle erscheint der Fleck des Diaphragma's dunkel auf hellem Grunde, im anderen Falle hell auf dunkelem Grunde. Erforscht man auf diese Weise die einzelnen Theile der Flamme, so findet man, dafs das Temperatur-Maximum,

also die Region, wo das Leuchtgas gerade die zu seiner Verbrennung nöthige Menge Luft beigemengt enthält und mithin die Hitze ungefähr 2300 beträgt, in dem äufseren Flammenmantel a d a c und zwar in einer Zone liegt, die sich von dem bei b liegenden Querschnitt der Flamme einige Millimeter aufwärts und abwärts erstreckt. Diese Region, die ich den *Schmelzraum* nennen werde, benutzt man daher, um Körper auf ihr Verhalten bei einer ungefähr 2300° C. betragenden Temperatur zu prüfen. Der äufsere Rand dieses Schmelzraumes wirkt als *Oxydationsflamme*, das Innere desselben als *Reductionsflamme*, welche unmittelbar über dem Punkte b am kräftigsten reducirt. Die grofse Beständigkeit, welche die Flamme in allen ihren Theilen zeigt, gestattet es, auch die Flüchtigkeit von Stoffen bei der sehr hohen Temperatur von 2300° C. zu beobachten und ihrer Gröfse nach zu schätzen. Man schmelzt zu diesem Zweck an den Platindraht von der zu prüfenden Substanz eine Perle, die man durch Hinzufügen neuer Substanz oder durch Verdampfen in der Flamme gerade so grofs macht, dafs der kleinere unter dem Mikroscop gemessene Durchmesser der Perle 1^{mm} beträgt, was bei einiger Uebung sehr leicht gelingt. Nachdem man die so auf die richtige Gröfse gebrachte Perle mittelst des Halters, Fig. 3, neben der Flamme eingestellt hat, führt man sie durch eine kleine Drehung des Halterarms in den Schmelzraum selbst und zählt mit Hülfe eines Pendels oder eines Metronomen die Secunden, welche verfliefsen, bis sie völlig verdampft ist. Der Zeitpunkt, wo diefs der Fall ist, giebt sich gewöhnlich durch eine so plötzliche Farbenveränderung der Flamme zu erkennen, dafs er bis auf ½ Secunde genau beobachtet werden kann. Um eine bessere Vergleichung zu erhalten, nehme ich die Flüchtigkeit des kohlensauren Natrons als Einheit an und vergleiche mit ihr die Flüchtigkeit gleich grofser Volumina

anderer Stoffe. Nennt man die zur Verdampfung des kohlensauren Natrons nöthige Zeit t_0 und die bei der Verflüchtigung anderer Stoffe beobachteten Zeiten t_1 t_2 t_3 . . ., so erhält man als angenähertes Mafs für die Flüchtigkeit dieser Stoffe die Werthe $\frac{t_0}{t_1}$, $\frac{t_0}{t_2}$, $\frac{t_0}{t_3}$ . . .

Als Beispiel gebe ich die nachstehenden Versuche, aus denen sich schon entnehmen läfst, welche wichtigen Folgerungen die geologische Chemie aus solchen Flüchtigkeitsbestimmungen wird ziehen können, besonders wenn man, was bei genaueren Messungen unerläfslich ist, die Wage mit zu Hülfe nimmt.

Schwefelsaures Natron	0,77
Schwefelsaures Lithion	0,89
Schwefelsaures Kali	1,21
Kohlensaures Natron	1,00
Kohlensaures Lithion	1,70
Kohlensaures Kali	2,30
Chlornatrium	6,57
Chlorlithium	8,36
Chlorkalium	15,33
Borsäure	0,84
Borsaures Natron	1,02
Phosphorsäure	23,00
Zweibasisch phosphorsaures Natron . . .	0,12.

Alle diese Stoffe sind mithin bei 2300° C. leicht und vollständig flüchtig. Andere verlieren unter denselben Verhältnissen nur einzelne Bestandtheile und hinterlassen einen nicht mehr flüchtigen Rückstand. So lassen $\dot{Ca}\dddot{S}$, $\dot{Ba}\dddot{S}$ und $\dot{Sr}\dddot{S}$ ihre Schwefelsäure zum Theil fahren und werden alkalisch. Aehnlich werden Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium und viele andere Chlormetalle bei der Verflüchtigung theilweise in basische Verbindungen verwandelt. Aus den alkalireichen Silicaten verflüchtigen sich schon bei der Temperatur von 2300° C., also bei einem Hitzgrade, welcher viel niedriger ist als die Temperatur der ausfliefsenden Lavagesteine, er-

hebliche Mengen von Kali und Natron, die sich leicht durch eine später anzugebende Reaction unter den Verbrennungsproducten der Flamme wiederfinden lassen.

Aufser zu solchen Versuchen über Feuerflüchtigkeit kann man die Flamme zu einer Reihe anderer sehr werthvoller Löthrohrreactionen benutzen, von denen ich hier zunächst nur die *quantitative* Bestimmung des Natrons neben Kali und Lithion betrachten will.

Handelt es sich um die blofse Erkennung des Natrons in seinen flüchtigen Salzen, z. B. im kohlensauren, schwefelsauren, phosphorsauren, salpetersauren Natron, im Chlornatrium u. s. w., so genügt es, eine kleine Perle davon in den Schmelzraum zu bringen und einen Krystall von saurem chromsaurem Kali mit dem von der Perle ausgehenden Lichte zu beleuchten. Das sonst tiefrothe Salz erscheint, so lange es von den Strahlen der Natronflamme getroffen wird, vollkommen farblos, durchsichtig und demantglänzend. Diese Reaction tritt selbst dann noch ein, wenn der Krystall mit so viel fremdem Lampen- oder Tageslicht beleuchtet wird, dafs er sich ohne die Natronflamme dem Auge mit seiner gewöhnlichen rothen Farbe darstellt.

Eine noch viel schärfere und zu aproximativen Mafsbestimmungen geeignetere Reaction erhält man, wenn man statt des chromsauren Kali's ein etwa 1 Quadratcentimeter grofses, mit Quecksilberjodid bestrichenes Papier anwendet, welches mittelst eines, an dem Schornstein Fig. 1 befestigten, kleinen, mit verschiebbarem Arme d versehenen Halters c vor der Flamme aufgestellt ist. Bringt man eine Natronverbindung, z. B. die kleinste Menge Soda, Glaubersalz oder Kochsalz, in den Schmelzraum, so färbt sich das rothe Jodquecksilberpapier weifs mit einem schwachen Stich in das Fahlgelbe. Der grellste Contrast dieses Farbenwechsels tritt ein, wenn man das Papier durch den dicht vor der Perle glühen-

den Draht allein beleuchtet und diesen dann so in die Flamme schiebt, dafs die Perle allein in den Schmelzraum gelangt. Kali, Lithium und Kalk verhindern diese Reaction nicht. Ist die Natronverbindung in Wasser gelöst, so verfährt man auf folgende Weise : Der haarförmige Platindraht d Fig. 3 wird an seinem Ende zu einem runden Oehr umgebogen und dieses durch einige Hammerschläge zu einem kleinen Platinringe ausgeplattet. Senkt man diesen kleinen Ring in die zu prüfende Flüssigkeit ein, so bleibt darin, wenn man ihn wieder heraushebt, ein Tropfen hängen, welcher einer kleinen, in Metall gefafsten Glaslinse gleicht. Verdunstet man in der Nähe der Flamme diesen Tropfen, ohne ihn zum Kochen kommen zu lassen, so bleibt so viel feste Substanz am Drahte zurück, als zur Reaction nöthig ist. Verfährt man auf diese Weise mit Lösungen von verschiedener Concentration, so ist die Zeitdauer, während welcher der Farbenwechsel des Papiers beobachtet wird, der Concentration der angewandten Lösung nahezu proportional. Bei Flüssigkeiten, in denen auf dieselbe Menge Kochsalz ein, zwei und vier Theile Wasser vorhanden waren, dauerte der Farbenwechsel in der angeführten Reihenfolge 1, 2 und 4 Secunden. Die Reaction ist eine in hohem Grade empfindliche. Ein ausgeglühtes Platindrähtchen, welches beim Glühen in der Flamme das Papier intensiv roth erscheinen läfst, bringt die Natronreaction sogleich hervor, wenn man es vor dem Glühen ein paar mal durch die Finger zieht, wobei so viel von der Kochsalzkruste, mit welcher die Haut überzogen ist, am Drahte hängen bleibt, als zur Erzeugung eines homogenen gelben Lichtes in der Flamme erforderlich ist. Der mit Speichel, Thränenflüssigkeit oder Harn befeuchtete Draht bringt dieselbe Reaction hervor. Aus einer in die Flamme gehaltenen Glasperle verflüchtigt sich so viel Natron, dafs ein über die Flamme gehaltener Platindraht eine hinlängliche

Menge davon auf sich niederschlägt, um beim Eintauchen in den Schmelzraum eine deutliche Farbenveränderung des Papiers hervorzubringen.

Zur Bestimmung der Grenze, bis zu welcher die Reaction reicht, wurden 0,1865 Grm. Kochsalz nach und nach mit gemessenen Mengen destillirten Wassers versetzt und nach jedem Wasserzusatz mittelst des eben erwähnten kleinen Platinringes zwei Milligramm Flüssigkeit ausgeschöpft, an der Flamme verdampft und der Ring darauf in die Flamme gebracht. Als die zugesetzte Wassermenge 1 Kilogramm betrug, war die Reaction noch sicher und leicht zu erkennen. Man kann daher ohne Schwierigkeit vermittelst derselben noch $^{4}/_{10000}$ Milligramm Kochsalz nachweisen.

Flüchtige *Kaliverbindungen* in den Schmelzraum gebracht erzeugen bekanntlich eine blauviolette Färbung, die schon durch kleine Mengen Natron vollständig verdeckt wird. Hat man sich durch die oben beschriebene Reaction überzeugt, dafs Natron in der Probe vorhanden ist, so findet man das Kali, selbst wenn davon nur verschwindend kleine Spuren vorhanden sind, mit Hülfe der vortrefflichen, von Herrn Cartmell*) aufgefundenen Reaction leicht dadurch, dafs man die Flamme durch ein *tiefblau* gefärbtes Kobaltglas betrachtet. Der Kaligehalt giebt sich alsdann, je nach der Dicke des durchstrahlten Glases, durch eine violette oder ponceaurothe Farbe zu erkennen.

Wie schon Herr Cartmell erwähnt hat, geben alle Substanzen, welche die Lampenflamme leuchtend machen, also ganz insbesondere auch die mit Kohleausscheidung verbrennenden organischen Stoffe, dieselbe violette Färbung, und müssen daher vor dem Versuche durch Erhitzen beseitigt werden. Auch darf man die von der Oberfläche des glühen-

*) Philosophical Magazine for November 1858.

den, die Probe tragenden Platindrahtes ausgehenden, ebenfalls violetten und rothen Strahlen nicht mit der eigentlichen Kalifärbung verwechseln, welche daran kenntlich ist, dafs sie sich von der Perle aus nach der Spitze der Flamme emporzieht. Diese Kaliprobe ist fast noch empfindlicher als die Natronprobe. $^2/_{10000}$ eines Milligramms Chlorkalium lassen sich dadurch noch mit völliger Deutlichkeit nachweisen.

Die Erkennung von *Lithion neben Kali und Natron* bewerkstelligt Herr Cartmell dadurch, dafs er die gemeinschaftliche Flammenfärbung jener Basen neben einer reinen Kaliflamme durch eine Schicht Indiglösung betrachtet. Ich habe gefunden, dafs die Unterscheidung dieser Basen noch leichter und sicherer gelingt, wenn man die *Folge der Farbenveränderungen* beobachtet, welche jede der neben einander erzeugten Flammen dadurch erleidet, dafs man deren Strahlen durch allmälig immer dicker werdende Schichten einer Indiglösung zum Auge gelangen läfst. Diefs ist am leichtesten durch das 40^{mm} hohe, mit der Indiglösung gefüllte, aus Spiegelplatten zusammengesetzte Hohlprisma Fig. 5 zu erreichen, dessen Hauptschnitt ein Dreieck bildet mit zwei Seiten von 150^{mm} und einer von 35^{mm} Länge. Die Indiglösung, welche durch Filtration von allen Unreinigkeiten befreit werden mufs, enthält auf 1500 bis 2000 Theile Wasser einen Theil Indigo in 8 Theilen rauchender Schwefelsäure aufgelöst.

Bei allen nachfolgend beschriebenen Reactionen wurde das Prisma in horizontaler Richtung in der Weise dicht vor dem Auge vorbeigeführt, dafs die Strahlen der beobachteten Flammen immer dickere Schichten des auslöschenden Mediums durchlaufen mufsten. Die in den Schmelzraum gebrachten Alkaliverbindungen geben auf diese Weise einzeln für sich durch das Indigprisma betrachtet folgende Flammenfärbungen :

1. *Chemisch reines Chlorcalcium* bringt eine gelbe Flamme hervor, die schon bei sehr dünnen Schichten der

Indiglösung durch einen Anflug von Violett in das Blau der ursprünglichen Lampenflamme übergeht.

2. *Chemisch reines Chlornatrium* verhält sich eben so.

3. *Chemisch reines kohlensaures Kali* oder *Chlorkalium* erscheint himmelblau, dann violett, und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Beigemengte Kalk- und Natronverbindungen ändern diese Reaction nicht.

4. *Chemisch reines kohlensaures Lithion* oder *Chlorlithion* giebt eine carminrothe Flamme, die mit zunehmender Dicke der auslöschenden Schicht immer schwächer und schwächer wird, und schon lange vorher völlig verschwindet, ehe die dickste Schicht des auslöschenden Mediums vor das Auge gelangt ist. Kalk und Natron sind ebenfalls ohne Einflufs auf diese Reaction.

Da kohlensaures Lithion und Chlorlithium von allen Verbindungen des Lithiums die intensivste Flammenfärbung geben, so braucht man nur die Stelle des Prisma's, wo die Flammenfärbung dieser Körper vollkommen ausgelöscht erscheint, durch eine schwarze Marke zu bezeichnen, um oberhalb dieser Marke eine Reihe von Schichten zu erhalten, welche nur rothe Kalistrahlen und niemals rothe Lithionstrahlen durchlassen können. Dieser Theil des Prisma's wirkt daher gegen Kali- und Natronverbindungen wie ein dickes Kobaltglas und macht ein solches entbehrlich.

5. *Lithion*, *welches einem Kalisalze beigemengt ist*, erkennt man dadurch, dafs man eine Probe davon in den Schmelzraum bringt und die Flamme mit einer im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme vergleicht. Bei dünnen Schichten der auslöschenden Lösung erscheint dann die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme; bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältnifs des Lithiums zum Kali

sehr gering ist; herrscht Lithion in der Probe vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast gar nicht geschwächt wird. Auf diese Weise lassen sich in Kalisalzen noch einige Tausendstel Lithion entdecken. Natron, wenn es nicht in allzu grofser Menge vorhanden ist, ändert diese Vorgänge nur wenig.

Alle diese Reactionen sind unmittelbar von nur höchst beschränkter Anwendbarkeit. Sie gelingen leicht mit Chlorverbindungen, schwefelsauren, salpetersauren, kohlensauren, phosphorsauren und überhaupt solchen Verbindungen, die bei 2300° C. schon einen hinlänglichen Grad von Flüchtigkeit zeigen. Bei kieselsauren Salzen und anderen schwerer flüchtigen Verbindungen, also gerade bei denjenigen Substanzen, welche am verbreitetsten in der Natur vorkommen, gelingt es oft nicht mehr, mit 3 bis 4 Procent der darin enthaltenen Alkalien die beschriebenen Reactionen unmittelbar hervorzubringen.

Bei dem grofsen Interesse, welches die einfache und sichere Erkennung dieser zahlreichen in der Natur auftretenden Silicate für den Mineralogen und Petrographen haben mufs, schien es daher von besonderem Werthe, die fraglichen Reactionen auch für diese Körperklasse nutzbar zu machen. Es gelingt dieses leicht und einfach dadurch, dafs man solche Verbindungen mit kali- und natronfreiem Gyps im Schmelzraum der Flamme erhitzt, wobei sich kieselsaurer Kalk und flüchtiges schwefelsaures Alkali bildet, welches die Färbungen der Flamme hervorbringt. Vergleicht man die Reactionen einer Probe vor sowohl wie nach dem Zusatz von etwas Gyps mit dem Verhalten einer Reihe von Silicaten, deren Alkaligehalt bekannt ist, so gelingt es leicht, die verschiedenen alkalihaltigen Silicate, z. B. die einzelnen Glieder der Feldspathfamilie, nicht nur zu unterscheiden, sondern sogar

in fast mikroscopischen Splittern noch den relativen Kali-, Natron- und Lithiongehalt derselben mit ziemlicher Annäherung zu bestimmen. Das Verfahren, welches man bei solchen Prüfungen einzuschlagen hat, läfst sich am besten an einem Beispiele verständlich machen. Ich wähle dazu die Unterscheidung folgender Fossilien: *Orthoklas* und seine Varietäten Adular und Sanidin, *Leucit*, *Labradorit*, *Albit* und Oligoklas, *Anorthit*, *Nephelin*, *Hauyn* und *Lasurstein*, *Petalith*, *Triphan* und *Lepidolith*. Um diese Fossilien noch in fast mikroscopischen Körnchen, die keine mineralogische Bestimmung mehr zulassen, durch die Löthrohrprobe allein zu unterscheiden und ihren relativen Gehalt an Kali, Natron und Lithion zu bestimmen, vereinigt man dieselben in zwei Gruppen. Die erste dieser Gruppen ist durch die Abwesenheit, die zweite durch die Anwesenheit von Lithion characterisirt. Man ermittelt zuerst, welcher dieser Gruppen das zu bestimmende Silicat angehört. Die Probe wird zu diesem Zweck mit Gyps an einem Punkte des Schmelzraumes, eine Perle von kohlensaurem Kali an dem gegenüberliegenden Punkte erhitzt und die beiden dabei erzeugten Flammen durch das vor dem Auge vorübergeführte Indigprisma betrachtet. Ist die Probe lithionhaltig, so erscheint ihre Flamme an der Stelle des Prisma's, wo die Natronfärbung verschwunden ist, roth gegen die noch kornblumenblaue Kaliflamme; bei dickeren Indigschichten nimmt das Roth der Lithionflamme an Intensität allmälig ab, während das Kornblumenblau der Kaliflamme durch Violett in Roth übergeht, welches in seinem Farbenton bei einer gewissen Dicke der Indigschicht der Färbung der Lithionflamme völlig gleich wird. Zeigt sich bei dieser Prüfung kein Gehalt an Lithion, so gehört der untersuchte Körper der ersten Gruppe an, im entgegengesetzten Falle der zweiten.

Die einzelnen Fossilien der ersten Gruppe erkennt man dadurch, dafs man sie nach ihrem relativen Gehalt an Kali und Natron unter einander vergleicht. Man wählt sich eine Anzahl genau analysirter Feldspathfossilien aus und ordnet dieselben nach ihrem zunehmenden Natrongehalt. Ich bediene mich der folgenden Reihe, deren Glieder ich nach ihrer wachsenden Natronmenge mit den über den Analysen bemerkten Zahlen bezeichnen werde.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Lasurstein.[1]	Nephelin.[2]	Albit.[3]	Orthoklas.[4]	Sanidin.[5]	Labradorit.[6]	Anorthit.[7]	Leucit.[8]
$\dot{\mathrm{Na}}$	9,09	15,44	10,06	7,08	4,0	2,55	1,13	
$\dot{\mathrm{Ka}}$		4,94		7,03	8,0	1,06	0,62	22
$\dot{\mathrm{Mg}}$			0,34			0,33	0,97	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,53	1,77		0,48	1,0	12,02	17,22	
$\dot{\mathrm{Mn}}$		$\dot{\mathrm{Mn}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$ } 0,65	0,25					
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	$\dot{\mathrm{Fe}}$ 0,86		0,95	0,63	0,6	$\dot{\mathrm{Fe}}$ 0,66	1,50	
$\dddot{\mathrm{M}}$	31,76	33,28	18,65	19,99	18,5	34,66	30,50	23
$\dddot{\mathrm{Si}}$	45,50	44,03	67,75	65,19	66,6	48,62	48,75	54.
$\dddot{\mathrm{S}}$	5,89							
Cl	0,42							
S	0,95							
$\dot{\mathrm{H}}$	0,12	0,21		0,38		0,49		

Diese Silicate werden geglüht, pulverisirt und nach ihren Nummern geordnet als Löthrohrreagentien in kleinen Gläs-

[1]) Nach Varrentrapp. [2]) Von Monte Somma, nach Scheerer. [3]) Von Chesterfield, nach Stromayer. [4]) Von Friedrichswären, nach C. Gmelin. [5]) Vom Drachenfels, nach Bertier. [6]) Aus dem Kugeldiorit von Corsika, nach Delesse. [7]) Aus Thjorsálara, nach Genth. [8]) Von Albano.

chen aufbewahrt. Bringt man eins derselben sammt den zu untersuchenden Proben mit oder ohne Gyps gleichzeitig dergestalt einander gegenüber in den Schmelzraum der Flamme, dafs aufser den Proben selbst noch *kleine gleich lange Drahtenden* sich im Glühen befinden, so erscheint das vor der Flamme aufgestellte Jodquecksilberpapier mehr oder weniger gebleicht. Entfernt man die zu bestimmende Probe aus der Flamme und zeigt sich dabei auf dem Papier ein merklicher Uebergang nach Roth, so enthält dieselbe mehr Natron als das zur Vergleichung benutzte Silicatreagens; wird das Papier dagegen merklich weifser, so findet das Gegentheil statt. Indem man auf diese Weise ermittelt, zwischen welche benachbarte Silicatreagentien die Reaction fällt, kann man den gesuchten Natrongehalt des zu bestimmenden Fossils bis auf wenige Procente richtig feststellen. Obgleich sich diese quantitative Natronbestimmung schnell und ohne Schwierigkeit ausführen läfst, so darf man dabei doch einige Vorsichtsmafsregeln nicht aufser Acht lassen, wenn man vor Irrthümern gesichert sein will. Einmal mufs man die zu vergleichenden Proben nach dem Augenmafse in möglichst gleichen Mengen anwenden; dann hat man sorgfältig darauf zu achten, dafs die in der Flamme befindlichen Platindrähte auf gleiche Längen hin glühen und die beiden Natronflammen gleiche Gröfse und Gestalt haben. Vor Allem aber hat man das Auge daran zu gewöhnen, die verschiedene Helligkeit ein und derselben Farbennüance nicht zu verwechseln mit den von den Helligkeitsveränderungen wohl zu unterscheidenden Farbenveränderungen. Da das Auge für die Unterschiede der intensiveren Bleichungen des Jodquecksilberpapiers nicht mehr empfindlich ist, so mufs man, wo es sich um diese handelt, das Jodquecksilberpapier noch aufserdem durch eine Kerzenflamme so stark erleuchten, dafs die Natronflamme mit diesem

fremden Licht eine dem Roth näherstehende, eben noch weifs erscheinende Färbung hervorbringt.

Eine eben so genaue quantitative Löthrohrprobe, wie für Natron, giebt es für Kali nicht. Man kann zwar durch eine nach dem wachsenden Kaligehalt geordnete Reihe von Silicaten eine annähernde Vergleichung wie bei der Natronbestimmung erhalten, wenn man die gleich grofsen Flammen der mit Gyps zusammengeschmolzenen, als Reagentien dienenden Kalisilicate mit den zu untersuchenden Proben vergleicht, indem man die Flammen durch das Indigprisma betrachtet. Allein es genügt schon für alle Zwecke, je nach der Dauer und Intensität der Kalifärbung, nur eine *geringe*, eine *starke* und eine *sehr starke* Kalireaction zu unterscheiden, wobei man am besten der Reihe nach die Flamme des Oligoklases, des Orthoklases und des Leucits, die man mit Gyps neben der zu prüfenden Probe im Schmelzraum erhitzt, zu Anhaltspunkten der Vergleichung benutzt. Man stellt die zu vergleichenden Proben gerade wie bei der Natronprüfung in den Schmelzraum so ein, dafs die von denselben ausgehenden gefärbten Flammen mit blofsen Augen betrachtet gleiche Gröfse und Gestalt haben, und beobachtet sie dann durch das vor dem Auge vorübergeführte Indigprisma. Die Probe von gröfserem Kaligehalt giebt sich dann durch gröfsere Dimensionen, intensivere Färbung, längere Dauer der rothen Flamme, sowie durch eine schon bei dünneren Schichten der Indiglösung eintretende blaue und violettblaue Färbung zu erkennen.

Das Verhalten der als Reagentien dienenden, oben aufgeführten Silicate ist folgendes :

Schema.

	Ohne Gyps.	Mit Gyps.
Lasurstein 1	Ṅa : 1 mehr als 2.	Ṅa : 2 mehr als 1.
Nephelin 2	K̇a : nicht zu erkennen.	K̇a : beide sehr schwach
	1 u. 2 schmelzbar.	und gleich.

Schema.

		Ohne Gyps.	Mit Gyps.
Nephelin	2	$\dot{N}a$: 2 mehr als 3.	$\dot{N}a$: 2 mehr als 3.
Albit	3	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: 2 mehr als 3.
		2 u. 3 schmelzbar.	
Albit	3	$\dot{N}a$: 3 mehr als 4.	$\dot{N}a$: 3 mehr als 4.
Orthoklas	4	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: 4 stärker als 3.
		3 u. 4 schmelzbar.	
Orthoklas	4	$\dot{N}a$: 4 mehr als 5.	$\dot{N}a$: 4 mehr als 5.
Sanidin	5	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: 5 kaum merklich stärker als 4.
		4 u. 5 schmelzbar.	
Sanidin	5	$\dot{N}a$: 5 mehr als 6.	$\dot{N}a$: 5 mehr als 6.
Labradorit	6	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: 5 mehr als 6.
		5 zur Perle schmelzbar.	
		6 an d. Kanten schmelzb.	
Labradorit	6	$\dot{N}a$: 6 mehr als 7.	$\dot{N}a$: 6 mehr als 7.
Anorthit	7	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: kaum zu erkennen. 6 mehr als 7.
		6 an d. Kanten schmelzb.	
		7 zur Kugel schmelzbar.	
Anorthit	7	$\dot{N}a$: 7 ungefähr gleich 8.	$\dot{N}a$: 7 mehr als 8.
Leuzit	8	$\dot{K}a$: nicht zu erkennen.	$\dot{K}a$: 7 kaum zu erkennen. 8 sehr stark.
		7 zur Kugel schmelzbar.	
		8 unschmelzbar.	

Was zunächst bei diesen Versuchen auffallen mufs, ist der Umstand, dafs Lasurstein, welcher nur 9% Natron enthält, eine stärkere Natronreaction zeigt als Nephelin, dessen Natrongehalt 15% beträgt. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dafs der Lasurstein schon an und für sich Schwefelsäure enthält, und daher nur dann mit schwefelsäurefreien Silicaten verglichen werden kann, wenn auch diese zuvor mit Gyps zusammengeschmolzen sind, wo dann, wie man aus dem Schema sieht, die Anomalie verschwindet. Um daher nicht in einen Irrthum zu verfallen, mufs man sich vor der Prüfung sorgfältig überzeugen, ob die Probe Schwefel-

säure, Chlor oder Fluor enthält*), welche die Reaction durch Bildung flüchtiger Natronverbindungen verstärken. Solche schwefelsäurehaltige Silicate werden dann am besten zu einer besonderen Gruppe vereinigt und mit Hülfe eines besonderen Reagentien-Schema's unter einander in ähnlicher Weise wie die Feldspathe verglichen. Den Schwefelsäuregehalt erkennt man, indem man die mit Soda an einem Platindrähtchen zusammengeschmolzene Probe einige Zeit in der Reductionsflamme sich selbst überläfst, dann im dunkeln Theile der Flamme erkalten läfst und auf blankem Silberblech prüft. Ebenso werden Chlor und Fluor leicht auf dieselbe Art wie mit dem gewöhnlichen Löthrohr erkannt.

Handelt es sich um die Auffindung eines der im Schema unter 1 bis 8 aufgeführten Silicate, so bringt man ein mit dem befeuchteten Platinöhr aufgenommenes Splitterchen der zu bestimmenden Substanz in den Schmelzraum. An der Stärke der Bleichung, welche das Jodquecksilberpapier erleidet, läfst sich bei einiger Uebung sogleich schätzen, mit welchen Nummern des Schema's man die Probe zu vergleichen hat, um durch eine genauere vergleichende Beobachtung ihren Kali- und Natrongehalt zu erhalten. Wird das Papier bei der vorläufigen Probe vollständig gebleicht, so gehört die Probe einer der ersten Nummern des Schema's an. Um der zu vergleichenden Nummer noch näher zu kommen, braucht man dem Jodquecksilberpapier nur eine Kerzenflamme zu nähern und die Entfernung derselben zu beobachten, bei welcher die Bleichung wieder deutlich in Roth übergeht. Je näher die Kerze herangerückt werden mufs, um diesen Effect zu bewirken, um so niedriger in der Reihe ist die zur Vergleichung dienende Nummer des

---

*) Aller Anorthit aus den Auswürflingen von Monte Somma, den ich geprüft habe, enthält Schwefelsäure.

Schema's zu suchen. Bei dem Lasurstein kann merkwürdiger Weise die hellste Kerzenflamme dem Jodquecksilberpapier fast bis auf 3 Zoll genähert werden, ohne dafs die Röthung wiederkehrt. Nach dieser Vorprüfung genügen zwei, höchstens drei vergleichende Beobachtungen, um augenblicklich zu entscheiden, ob die geprüfte Substanz Nephelin, Albit (Oligoklas), Sanidin (Orthoklas), Labradorit oder Anorthit war.

Für die zweite Gruppe der lithionhaltigen Silicate läfst sich die eben betrachtete, zur Erkennung der ersten Gruppe aufgestellte Natronscale nicht benutzen, da die Lithionflamme Strahlen giebt, welche das Jodquecksilber röthen und daher die Natronfärbung etwas verdecken, was bei den Strahlen der Kaliflamme fast gar nicht der Fall ist. Man darf daher die Lithionsilicate nur unter sich vergleichen, indem man am einfachsten als Reagentien zur Vergleichung Lepidolith, Petalit und Triphan benutzt, deren Verhalten folgendes ist :

1 a. *Lepidolith.* Für sich leicht schmelzbar. Mit blofsem Auge in der Oxydationsflamme gelblich roth, im Schmelzraum und der Reductionsflamme gelb; mit dem Indigprisma starke, mit Gyps noch stärkere Lithionreaction; ziemlich starke Kalireaction, noch stärkere mit Gyps und dem Indigprisma; schwächere Natronreaction als 2 a und 3 a. Die fluorreichen Varietäten, namentlich mit Gyps, oft stärkere Natronreaction als 2 a und 3 a.

2 a. *Petalit.* Ziemlich leicht unter Aufblähen schmelzbar; keine Kalireaction; schwache Natronreaction, nur mit Gyps stärker als 3 a und schwächer als 1 a. Sonst wie Lepidolith.

3 a. *Triphan.* Schmilzt ohne Aufblähen. Nur mit Gyps schwache Natronreaction, und zwar schwächer als 2 a, dagegen stärkere Lithionreaction als 2 a; sonst wie Petalit.

Die Zusammensetzung der zu diesen Reactionen benutzten Mineralien ist folgende :

	1 a Lepidolith.[1]	2 a Petalit.[2]	3 a Triphan.[3]
$\dot{\mathrm{Li}}$	2,41	3,30	5,47
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,71	1,19	0,46
$\dot{\mathrm{Ka}}$	8,60	—	0,14
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,53	—	0,15
$\dot{\mathrm{Ca}}$	—	—	0,50
$\dot{\mathrm{Mn}}$	1,24	—	—
$\dot{\mathrm{Fe}}$	14,57	—	Spur
$\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}$	17,62	18,58	29,14
$\dddot{\mathrm{Si}}$	48,65	77,79	65,02
$\bar{\mathrm{Fl}}$	6,16	—	—

Bei der Leichtigkeit und Sicherheit, mit der man mit Hülfe des angegebenen Verfahrens die alkalihaltigen Silicate vor dem Löthrohr bestimmen kann, ist es sehr wünschenswerth, bei den Silicatanalysen auf eine möglichst scharfe Trennung der Alkalien gröfsere Sorgfalt, als es bisher, besonders in älteren Arbeiten, geschehen ist, zu verwenden. Erst dann wird man die gesammte, eben so umfangreiche als verbreitete Classe dieser Fossilien, wie ich es eben für die feldspathartigen Mineralien gezeigt habe, nach ihrem Verhalten vor dem Löthrohr in Gruppen und Untergruppen ordnen und deren einzelne Glieder mit Sicherheit vor dem Löthrohr unterscheiden können.

---

[1]) Von Zinnewald, nach Stein.

[2]) Von Utö, nach Rammelsberg.

[3]) Von Utö, nach Rammelsberg.

Untersuchungen über das Aceton;

von *G. Städeler.*

Bd. CX, S. 17 ff. dieser Annalen hat Fittig ein Zersetzungsproduct des Acetons beschrieben, das er Paraceton nennt, und wofür er die Formel $C_6H_6O_2 + 6$ aq. aufstellt. Theorie und Versuch stimmen aber so wenig überein, dafs man diese Formel nicht für richtig halten kann. Es weichen die mitgetheilten Analysen nicht nur im Kohlenstoffgehalt um 1 pC. unter einander ab, sondern auch der Wasserstoffgehalt wurde bei den sämmtlichen Analysen um nahezu 1 pC. höher gefunden, als der aufgestellten Formel entspricht. Solche Abweichungen kommen allerdings häufiger, ja fast durchweg bei den von Fittig gemachten Analysen vor, und da wir von einigen der analysirten Körper bereits bessere Analysen (z. B. von Kane und von Heintz; vgl. S. 21 u. 41) besitzen, so läfst es sich nicht verkennen, dafs Mangel an Uebung in chemischen Arbeiten die Schuld daran tragen mag. Mehrere ölförmige Körper wurden offenbar nicht hinreichend gereinigt, während das s. g. Paraceton, das so leicht in gut ausgebildeten Krystallen anschiefst und dessen Reinigung daher gar keine Schwierigkeit darbieten konnte, falsch analysirt und auch eine unrichtige Formel dafür berechnet wurde. Dieser Körper nimmt, schon seiner Entstehung wegen, ein ganz besonderes Interesse in Anspruch, und ich sah mich daher veranlafst, ihn einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Trägt man Natrium in wasserfreies Aceton ein, so wird, wie schon Löwig beobachtete, das Metall heftig, aber ohne Wasserstoffentwickelung angegriffen, und es scheidet sich Natronhydrat in reichlichen weifsen Flocken ab. Die Flüssigkeit wird allmälig breiförmig und das mit Oxyd bekleidete

Natrium wirkt von da ab nicht mehr merklich auf das Aceton ein. Unterwirft man die breiförmige Mischung der Destillation, so geht zuerst unzersetztes Aceton über, und bei verstärktem Feuer sammeln sich in der gewechselten Vorlage zwei Flüssigkeiten an, eine wässerige, vollkommen farblose Schicht, die von einem gelblichen pfeffermünzähnlich riechenden Oel bedeckt ist. Giefst man das Destillat in eine Schale, um das noch anhängende Aceton vollständig verdunsten zu lassen, so verwandelt sich alsbald die wässerige Schicht in eine weifse Krystallmasse, von der das Oel abgegossen und weiter durch Pressen zwischen Papier entfernt werden kann. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser und Filtration der Lösungen durch genäfstes Papier lassen sich die noch anhängenden kleinen Mengen von Oel leicht entfernen und die Krystalle vollkommen rein erhalten.

0,811 Grm. der Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier und fünfstündiges Stehen an der Luft von anhängendem Wasser befreit waren, gaben bei der Verbrennung 0,9395 Grm. Kohlensäure und 0,844 Grm. Wasser.

0,4505 Grm. einer anderen Krystallisation gaben nach 12- bis 18stündigem Stehen an der Luft 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,467 Grm. Wasser.

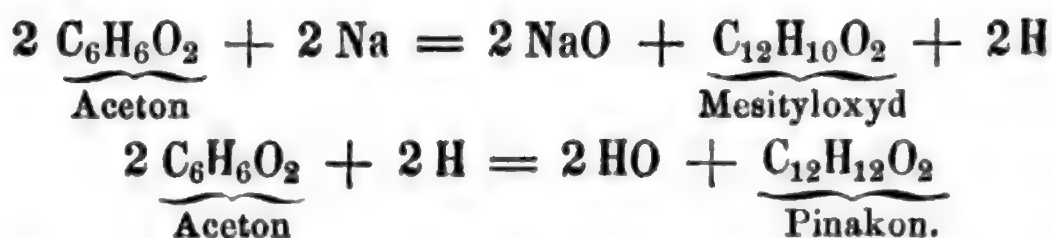
Diese Verhältnisse führen zu der Formel : $C_{12}H_{12}O_2 + 14$ aq.*)

	berechnet		gefunden	
12 Aeq. Kohlenstoff	72	31,86	31,60	31,63
26 „ Wasserstoff	26	11,50	11,56	11,52
16 „ Sauerstoff	128	56,64	56,84	56,85
	226	100,00	100,00	100,00.

*) Fittig erhielt die folgenden Zahlen, die ich zur Vergleichung mit seiner Formel : $C_6H_6O_2 + 6$ aq. zusammenstelle :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	32,1	32,2	32,4	33,1
Wasserstoff	10,7	11,5	11,6	11,5
Sauerstoff	57,2	56,3	56,0	55,4
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Formel zeigt, dafs die analysirte Verbindung aus dem Aceton durch Entziehung von Sauerstoff entstanden ist; ob sie aber eine ähnliche Constitution besitzt, wie dieses, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben. Wegen ihrer Eigenschaft, in Verbindung mit Wasser sehr leicht in grofsen schön ausgebildeten Tafeln anzuschiefsen, nenne ich sie Pinakon (*πίναξ*, Tafel). Die Bildung desselben aus dem Aceton ergiebt sich ungezwungen aus den beiden folgenden Gleichungen :



$$2\,\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,Na = 2\,NaO + \underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Mesityloxyd}} + 2\,H$$

$$2\,\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,H = 2\,HO + \underbrace{C_{12}H_{12}O_2}_{\text{Pinakon.}}$$

Das bei dieser Reaction entstandene Natronhydrat wirkt weiter auf einen Theil des Acetons zersetzend ein und zerlegt dasselbe in Wasser (das sich mit dem Pinakon verbindet) und in ölförmige Körper, die bei der Destillation der breiförmigen Masse gleichzeitig mit dem Pinakon erhalten werden. Der bei weitem gröfste Theil dieses Oels destillirt zwischen 205 und 210° über; es ist leichter als Wasser, hat den starken pfeffermünzähnlichen Geruch des Phorons, löst sich wie dieses mit tief blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und wird ebenfalls von Salpetersäure mit grofser Lebhaftigkeit unter Bildung eines gelben Harzes zersetzt. — Die Bildung des Phorons ergiebt sich aus folgender Gleichung :

$$3\,\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} = 4\,HO + \underbrace{C_{18}H_{14}O_2}_{\text{Phoron.}}$$

Das Pinakon verliert beim Erwärmen oder in trockener Luft sehr leicht einen Theil seines Krystallwassers. Nach achttägigem Stehen desselben über Schwefelsäure erhielt Fittig bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{12}H_{12}O_2 + 4$ aq. berechnet :

		berechnet		Fitti g
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	52,94	53,3
16 „	Wasserstoff	16	11,77	11,8
6 „	Sauerstoff	48	35,29	34,9
		136	100,00	100,0.

Nach drei Wochen langem Stehen über Schwefelsäure zeigte die Analyse, wenigstens annähernd, dafs nur noch 2 Aeq. Krystallwasser zurückgeblieben waren.*)

		berechnet		Fittig
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	61,02	60,8
14 „	Wasserstoff	14	11,86	11,5
4 „	Sauerstoff	32	27,12	27,7
		118	100,00	100,0.

Bis hierher liefs sich der Wassergehalt durch Analysen verfolgen. Dafs die zuletzt angeführte Verbindung noch Wasser enthielt, geht daraus hervor, dafs sie nach Fittig's Angabe noch krystallinisch war, während durch vollständige Wasserentziehung eine ölförmige, nicht mehr krystallisirende

*) Fittig giebt an, durch Erhitzen einer Auflösung von Ammoniak in Aceton auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren ganz ähnliche Krystalle erhalten zu haben; doch gelang es ihm nicht, die Verbindung nach Belieben hervorzubringen, und da nur Eine Analyse mit nur 0,115 Grm. der Substanz gemacht wurde, so darf man auch annehmen, dafs die Ausbeute sehr spärlich ausgefallen ist. Fittig vermuthet nach seiner Analyse (die übrigens kaum ein brauchbares Resultat geben konnte), dafs die Krystalle wasserfreies Paraceton gewesen seien. — Vorläufig mag es dahin gestellt bleiben, was der Körper war. Ich will nur bemerken, dafs ich bei früheren ähnlichen Versuchen niemals die Bildung derartiger Krystalle wahrgenommen habe, und es ist daher vielleicht möglich, dafs einige Portionen des Acetons, das Fittig mit Ammoniak behandelte, bei der Darstellung des Pinakons, also bei der Behandlung des Acetons mit Natrium, wiedergewonnen waren; in diesem Falle konnte die Flüssigkeit etwas Pinakon enthalten, das unter den vorhandenen Umständen mit nur 2 Aeq. Wasser anschofs.

Verbindung erhalten wird. Erhitzt man das krystallisirte Pinakon in einer engen Glasröhre anhaltend auf 100° und läfst die Temperatur allmälig auf etwa 140° steigen, so entwickelt sich vorwiegend Wasser, das sich im kälteren Theile des Rohres condensirt, und mit etwas Fliefspapier entfernt werden kann. Nach hinreichend langem Erhitzen bleibt dann ein farbloses, sehr dickflüssiges, mit leuchtender Flamme brennendes Oel zurück, das unverändert aufbewahrt werden kann. An feuchter Luft zieht es dagegen bald Wasser an und verwandelt sich in krystallinisches Hydrat; diefs geschieht augenblicklich, wenn es mit etwas Wasser vermischt wird. Es geht daraus auf's Unzweideutigste hervor, dafs dem krystallisirten Pinakon durch Erhitzen mehr Wasser entzogen werden kann, als es in trockener Luft abgiebt, und es bedarf kaum eines Beweises, dafs der Wasserverlust 2 und nicht 1 Aeq. beträgt. Es war allerdings meine Absicht, auch die wasserfreie Verbindung zu analysiren; so leicht aber auch die Entwässerung bei Anwendung kleiner Quantitäten gelingt, so schwierig ist sie im gröfseren Mafsstabe durchzuführen. Als ich etwa 4 bis 5 Grm. durch Erhitzen zu entwässern suchte, mufste ich die Erhitzung viele Stunden lang fortsetzen, wodurch sich auch ein grofser Theil des Pinakons verflüchtigte, und doch krystallisirte der geringe Rückstand noch beim Erkalten, war also nicht wasserfrei. In gröfserer Menge wird sich die Verbindung wahrscheinlich nur unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid entwässern lassen.

Das Hydrat zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus; je nach der Concentration der wässerigen Lösung und dem rascheren oder langsameren Erkalten schiefst es entweder in dünnen vierseitigen farblosen Tafeln an, die dem oxalsauren Methyl täuschend ähnlich sind, oder in langen prismatischen Krystallen von geringer Dicke. In beiden Fällen enthält es dieselbe Menge Krystallwasser; zu der

ersten Analyse wurde die prismatische, zu der zweiten die tafelförmige Verbindung angewandt. Die Krystalle sind sehr spröde, lösen sich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist, Aether und Aceton. Sie haben keinen merklichen Geruch und einen etwas kühlenden und faden Geschmack. Bei nahezu 42° schmelzen die Krystalle zu einer gleichmäfsigen klaren Flüssigkeit, und schon bei 100° tritt Sieden ein, indem vorwiegend Wasser fortgeht; je wasserärmer die Verbindung wird, um so höher steigt der Siedepunkt. Der Siedepunkt des wasserfreien Pinakons wurde noch nicht bestimmt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle unter freiwilliger Erwärmung mit gelber Färbung und allmäliger Trübung; erhitzt man die Lösung, so wird sie tief braunroth, und das Pinakon wird unter Bildung von ölförmigen und harzähnlichen Materien zerstört. Mit concentrirter Kalilauge kann dagegen die Verbindung ohne Zersetzung erhitzt werden; sie schmilzt zu ölförmigen Tropfen, die sich nicht mit der Kalilauge mischen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren.

Das Pinakon hat dieselbe Zusammensetzung wie der Aldehyd der Capronsäure, kann aber nicht dafür angesehen werden, denn beim Erhitzen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak erhält man keinen Silberspiegel, und beim Vermischen mit Platinschwarz tritt keine Säuerung ein. Auch Williamson's*) Valeryl-Methylür und Friedel's*) Butyryl-Aethylür haben dieselbe Zusammensetzung, unterscheiden sich aber wesentlich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Da hier so viele Verbindungen von gleicher Zusammensetzung zusammenfallen, so war ich einige Zeit darüber im Zweifel, ob dem entwässerten

*) Diese Annalen LXXXI, 86.

**) Ebendaselbst CVIII, 122.

Pinakon nicht die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ zukomme; ich mufste indefs diese Ansicht aufgeben, da Fittig's Analyse der drei Wochen lang getrockneten Krystalle damit durchaus nicht in Einklang zu bringen war.

Ueber die Constitution des Pinakons läfst sich gegenwärtig kaum eine Vermuthung aussprechen; es müssen mindestens die Oxydationsproducte untersucht werden, ehe man sich darüber eine Ansicht bilden kann. Die Beantwortung dieser Frage verschiebe ich auf spätere Zeit. Gegenwärtig war es nur meine Absicht, die Zusammensetzung des als Paraceton bezeichneten Körpers kennen zu lernen, und zugleich wollte ich einen Anhaltspunkt geben um beurtheilen zu lassen, in wiefern es Werth haben kann, ob Angaben, die von mir gemacht worden sind, von Fittig bestätigt oder für irrig erklärt werden.

Fittig konnte weder die von mir beschriebene Acetonsäure, noch das Acetonin darstellen; statt der Platinverbindung dieser Base erhielt er einen gelben Niederschlag, dessen Eigenschaften er angiebt und dann wörtlich fortfährt: „Diese Eigenschaften stimmen mit den von St. angegebenen Eigenschaften des Platindoppelsalzes seiner organischen Base, aber eben so gut mit denen des Platinsalmiaks überein, und als letzterer gab sich der Niederschlag sowohl dadurch, dafs er mit Kali übergossen schon in der Kälte Ammoniak entwickelte, wie auch durch die Analyse zu erkennen. Die Formel des Platinsalmiaks verlangt 44,2 pC., die Formel $C_{18}H_{19}N_2PtCl_3$ nur 27,4 pC. Platin."

Fittig traut mir also Geschicklichkeit genug zu, um den Platingehalt des Platinsalmiaks bis auf 16,8 pC. bestimmen zu können, und obgleich er die Sache damit als abgemacht zu betrachten scheint, so möchte ich ihm doch zu bedenken geben, dafs das Acetonin-Platinchlorid (wie ich

angegeben habe) in vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen krystallisirt, eine Form, die bisher noch Niemand am Platinsalmiak wahrgenommen hat. Von Uebereinstimmung in den Eigenschaften kann daher gar nicht die Rede sein.

Fittig giebt ferner an : „St. hat durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Aceton das fünffach-gechlorte Aceton, eine bei 190° siedende Flüssigkeit, dargestellt; mir gelang es nicht, trotz vielfach modificirter Versuche, dieses Product zu erhalten u. s. w." — Ich habe dagegen ganz im Allgemeinen angegeben, dafs man chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine Mischung von Aceton und Salzsäure erhalte, und dafs solche Substitutionsproducte ebenfalls aus vielen organischen Materien durch Einwirkung von Chlor im Entstehungszustande gebildet werden. Wörtlich heifst es dann weiter : „In reichlichster Menge erhält man sie, wenn Chinasäure, Citronensäure oder Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali der Destillation unterworfen werden; ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes gelingt es indefs nicht, mehr als 5 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor auszuwechseln." Daraus geht deutlich hervor, dafs ich das fünffach-gechlorte Aceton durch Zersetzung organischer Säuren, nicht direct aus dem Aceton dargestellt habe.

Meine Untersuchungen über das Aceton wurden zum Theil schon vor 10 Jahren ausgeführt. Ich theilte dieselben zu Anfang des Jahres 1853 der Königl. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen mit, in deren Nachrichten (1853, Nr. 9) eine Uebersicht der wichtigsten Resultate gegeben wurde, ohne aber speciell auf die Eigenschaften und Darstellungsweisen der erhaltenen Verbindungen einzugehen. Da sich unter diesen eine sehr merkwürdige schwefelhaltige Base befand, die ich noch nicht hinreichend untersucht hatte, so war es meine Absicht, den Druck der ganzen Abhandlung

bis zur völligen Erledigung dieses Gegenstandes zu verschieben; leider habe ich dazu aber noch nicht Zeit finden können, und ich theile daher jetzt die Abhandlung im Wesentlichen in derselben Form mit, wie ich sie damals geschrieben habe. Ich habe nur einige Gegenstände gestrichen, die gegenwärtig keiner weiteren Erörterung mehr bedurften, hier und da die *Schreibweise* der Formeln etwas geändert, und neu hinzugekommene Gründe für meine Anschauungen nicht unerwähnt gelassen. Von neuen Verbindungen wurde nur das schwefligsaure Aceton-Ammoniak aufgenommen, das ich im Jahre 1853, gleich nach dem Erscheinen der interessanten Arbeit von Bertagnini*) über die Verbindungen der aldehydartigen Körper mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien, darstellte, und dessen Zusammensetzung ich schon gelegentlich mitgetheilt habe.**)

1) *Ueber die Constitution des Acetons.*

Bei Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors im Entstehungszustande auf organische Körper gelang es mir, chlorhaltige ölförmige Verbindungen zu isoliren, die ihrer Zusammensetzung nach Substitutionsproducte des Propylaldehyds oder des Acetons sein konnten. Ich war anfangs geneigt, diese Körper als Derivate jenes Aldehyds anzusehen, und habe einen derselben, der seiner Zusammensetzung nach in demselben Verhältnifs zum Propylaldehyd stand, wie das Chloral zum gewöhnlichen Aldehyd, bereits im Handwörterbuch der Chemie (Supplement, 1850, S. 769) unter dem Namen Propylchloral ($C_6HCl_5O_2$) angeführt. — Auffallend war aber, wie ich bald darauf bemerkte, die Aehnlichkeit jener Producte mit dem von Kane analy-

---

*) Diese Annalen LXXXV, 179 u. 268.

**) Journ. f. pract. Chem. LXXII, 246.

sirten zweifach-gechlorten Aceton, und ich wurde daher zu einer näheren Untersuchung des Acetons um so mehr veranlafst, da der Aldehyd der Propionsäure noch völlig unbekannt ist, und da bisher überall, wo man das Auftreten jenes Aldehyds erwarten durfte, nur Aceton erhalten wurde. Bei der Oxydation der Proteïnstoffe, des Klebers und des Leims tritt das Aceton in Gesellschaft verschiedener Aldehyde nebst ihren zugehörigen Säuren auf. Man findet unter den Oxydationsproducten Benzoësäure und Bittermandelöl, Valeriansäure und den Aldehyd der Valeriansäure, Buttersäure und den Aldehyd der Buttersäure, Essigsäure und den gewöhnlichen Aldehyd. Unter den Säuren fehlt auch die zwischen der Essigsäure und Buttersäure stehende Propionsäure nicht, der Aldehyd derselben aber wird vermifst, und an seiner Stelle wird das gleich zusammengesetzte Aceton erhalten.*)

*) Guckelberger (d. Annal. LXIV, 48, 74 u. 89) erhielt durch Destillation der genannten Stoffe mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben den angeführten Aldehyden und ihren zugehörigen Säuren, unter denen sich auch Propionsäure befand, Aceton, das er offenbar, weil hier der Aldehyd der Propionsäure erwartet werden mufste, als *Aldehyd der Metacetonsäure* (jedoch mit einem Fragezeichen) bezeichnete. In Folge dessen ist dieser problematische Aldehyd in fast alle Lehrbücher übergegangen. Geruch, Siedepunkt, Zusammensetzung und Dampfdichte stimmen aber mit dem Aceton überein, und obwohl Guckelberger angegeben hat, dafs in Berührung mit Platinschwarz Säurung eingetreten sei, so bildete sich doch nicht so viel von der Säure, dafs sie analysirt werden konnte. Dem Aceton war in diesem Falle etwas Buttersäurealdehyd beigemengt, was um so weniger bezweifelt werden kann, da Keller (d. Annal. LXXII, 24) durch Oxydation des Klebers, wobei der Aldehyd der Buttersäure nicht auftritt, denselben Körper, aber im reinen Zustande, erhielt, und in diesem Falle trat keine Säuerung in Berührung mit Platinschwarz ein. — Ob der Aldehyd der Propionsäure bei der Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Salz entsteht, wie Limpricht (d. Annal. XCVII, 369) angegeben hat, mufs (so wahrscheinlich es auch ist) noch dahin gestellt blei-

Es schien daraus hervorzugehen, dafs sich der Propylaldehyd noch leichter in isomere Verbindungen umsetzen könne, wie der gewöhnliche Aldehyd, dafs er schon bei seinem Entstehen, bei der Oxydation der Proteïnstoffe, vielleicht in Folge der erhöhten Temperatur in Aceton übergehe. Es war dann zu erwarten, dafs auch eine Rückwandelung des Acetons in Propylaldehyd möglich sein werde; alle Versuche, die ich darüber angestellt habe, führten aber zu einem negativen Resultat. Durch anhaltendes ziemlich starkes Erhitzen einer Mischung von Aceton, Kalilauge und Silberoxyd in einem verschlossenen Gefäfse erhielt ich zwar neben Ameisensäure, Essigsäure (und wie es schien auch Acrylsäure) etwas Propionsäure, doch war die Ausbeute so gering, dafs die Reindarstellung unmöglich wurde; es wurde nur das Doppelsalz mit essigsaurem Silberoxyd analysirt, und annähernd die theoretische Menge von Silber gefunden. Wahrscheinlich verdankte hier die Propionsäure ihr Entstehen einem Nebenprocesse, da bei der erwähnten Behandlung gleichzeitig dunkelbraune Körper in ansehnlicher Menge gebildet wurden.

Die weiteren Versuche, die ich mit dem Aceton anstellte, führten mich zu der Ueberzeugung, dafs dasselbe in der That, wie schon Löwig*) angedeutet hatte, als eine Aetherart des Aldehyds zu betrachten sei, als Essigsäurealdehyd, worin das basische Wasserstoffmolecul durch Methyl vertreten ist :

$$C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} .$$

ben; Eigenschaften dieses Körpers sind nicht angegeben, und die Analysen weichen im Kohlenstoffgehalt um 4 pC. von der Formel ab. — Der Siedepunkt des Acetylaldehyds liegt bei 22°, der des Oenanthylaldehyds (nach meiner Bestimmung : J. f. pr. Chemie LXXII, 242) bei 151 bis 152°. Demnach beträgt die Siedepunktsdifferenz für C_2H_2 bei den Aldehyden 26°, und es ergiebt sich daraus, dafs der Propylaldehyd bei 48° sieden mufs.

*) Pogg. Ann. L, 299.

Alle beobachteten Reactionen stimmen mit dieser Ansicht über seine Constitution überein; in seinen Verbindungsverhältnissen zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit den Aldehyden und namentlich mit dem Bittermandelöl. Das Aceton reducirt das Silber wie der gewöhnliche Aldehyd, es verbindet sich mit Ammoniak, giebt damit bei weiterer Zersetzung eine Base, die dem Amarin zur Seite steht, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak eine schwefelhaltige Base, die mit dem Thialdin verglichen werden kann, und beim Kochen mit Salzsäure und Blausäure eine der Milchsäure und Mandelsäure homologe Säure. Ebenso wie die cyansauren Aether in ihrem Verhalten gegen Ammoniak noch vollkommen mit dem der reinen Säure übereinstimmen, so trägt auch das Aceton, der Methyläther des Aldehyds, noch im Wesentlichen den Character dieses letzteren. Die Analogie ist so grofs, dafs ich geneigt bin, auch in der Cyansäure ein ternäres Radical anzunehmen $= \begin{matrix} C_2NO_2 \\ H \end{matrix}$; sie wäre dann den Aldehyden entsprechend zusammengesetzt, denen sie sich auch durch ihre grofse Neigung, in polymere Modificationen überzugehen, anschliefst.

Mit der obigen Formel des Acetons erklärt sich die Bildung desselben aus der Essigsäure auf sehr einfache Weise. Frankland*) hat sich bekanntlich dahin ausgesprochen, dafs die organischen Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ als Ameisensäuren zu betrachten seien, worin ein Wasserstoffmolecul durch Alkoholradicale vertreten sei. Die Essigsäure ist demgemäfs Methylameisensäure und erhält die Formel: $\left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$.

Wird die Essigsäure mit überschüssigem Alkalihydrat

*) Diese Annalen LXXIV, 70.

der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Kohlensäure und Methylwasserstoff :

$$\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = C_2O_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}.$$

Werden neutrale Salze derselben destillirt, oder leitet man sie gasförmig durch ein glühendes Rohr, so findet dieselbe Zersetzung statt, aber im Bildungsmoment wirkt der Methylwasserstoff (oder die Metallverbindung des Methyls) auf ein zweites Aeq. Essigsäure reducirend ein, und so entstehen durch gegenseitige Zersetzung Wasser (oder Metalloxyd) und Aceton :

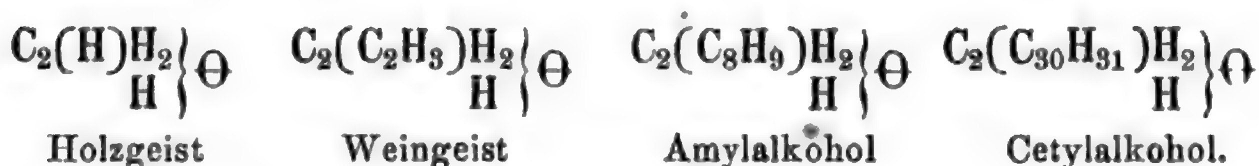
$$\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} = 2\,HO + \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}.$$

Diese Ansicht über die Constitution des Acetons und der Ketone überhaupt, die unabhängig von mir auch von Gerhardt und Chancel ausgesprochen wurde, hat sich jetzt allgemeiner Geltung zu erfreuen.

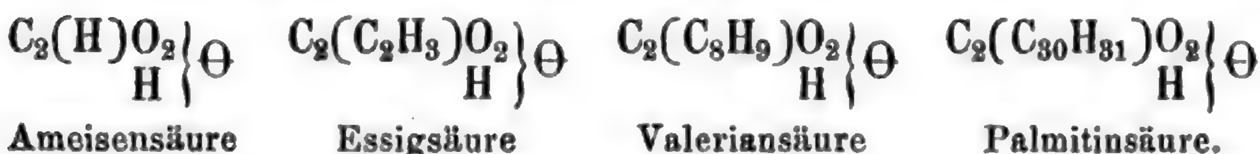
Was die Constitution der organischen Säuren anbetrifft, so bin ich der Ansicht, dafs man noch einen Schritt weiter gehen mufs, als es Frankland gethan hat. Nicht nur die Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ deriviren von der Ameisensäure, sondern die sämmtlichen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff. Sie enthalten sämmtlich die Ameisensäure als Stammsäure; der Wasserstoff des Formyls ist darin durch Alkoholradicale vertreten. Die Zusammensetzung dieser Radicale erfahren wir, wenn wir von den empirischen Formeln der Säuren die Formel der Ameisensäure minus 1 Aeq. Wasserstoff (= C_2HO_4) abziehen.

Nehmen wir die Ameisensäure als Stammsäure für alle übrigen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff an, so werden wir dahin geführt, auch den Holzgeist, den einfachsten Alkohol, den wir kennen, für die Stammverbindung aller übrigen Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff anzusehen. Wir erhalten bei-

spielsweise folgende Formeln für einige der wichtigsten Alkohole :



Durch vollständige Oxydation erhalten wir daraus :

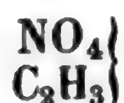


Alle einatomigen Alkohole mit Ausnahme des Holzgeistes, und alle einatomigen Säuren mit Ausnahme der Ameisensäure enthielten demzufolge nicht primäre, sondern abgeleitete Radicale, und die Säuren würden als sauerstoffhaltige Substitutionsproducte der Alkohole anzusehen sein.

Mit diesen Formeln steht es auch im Einklang, dafs der Weingeist, wenn er dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet wird, Methylwasserstoff liefert, und dafs bei seiner Behandlung mit Chlorkalk ein chlorhaltiges Substitutionsproduct des Methylwasserstoffs, das Chloroform, gebildet wird. — Allerdings mufs man dann aber annehmen, dafs der Holzgeist noch kein fertig gebildetes Methyl, der Weingeist kein fertiges Aethyl enthält; diese Radicale können sich aber durch Vereinigung der Elemente daraus bilden, wenn gewisse Substanzen auf die Alkohole einwirken. Brommethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Br\end{matrix}\right\}$ und Bromäthyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}$ sind Verbindungen der Alkoholradicale mit Brom, die wir direct aus dem Weingeist und Holzgeist darstellen können; dafs sie aber eine andere Constitution besitzen, wie die gewöhnlichen zusammengesetzten Aether, z. B. wie der Essigsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix}C_2(H)H_2\\C_2(C_2H_3)O_2\end{matrix}\right\}\Theta$ und der Essigsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)H_2\\C_2(C_2H_3)O_2\end{matrix}\right\}\Theta$, scheint sich schon daraus zu ergeben, dafs die Siedepunktsdifferenz bei jenen Haloïdverbindungen 28^0 beträgt, während

wir bei den gewöhnlichen Aetherarten für je C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz von 18 bis 19° finden. Nur die salpetrigsauren Aether machen davon eine Ausnahme, denn bei diesen beträgt die Differenz ebenfalls 28°.

Ich will es dahin gestellt sein lassen, ob man berechtigt ist, aus den Siedepunktsdifferenzen auf eine verschiedene Constitution der Alkoholradicale in den Verbindungen zu schliefsen, denn die Differenzen könnten ja verschieden ausfallen, je nachdem sich eine Verbindung vom Typus Wasser oder Wasserstoff ableitet. Das aber scheint sich mit hinreichender Sicherheit zu ergeben, dafs die salpetrigsauren Aether ähnlich constituirt sind wie die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale. Sie enthalten dann dasselbe Radical (Nitryl : NO_4), das wir in der Salpetersäure anzunehmen haben, und wir gelangen damit zu folgenden Formeln für die salpetrigsauren Aether und einige andere Verbindungen dieses Radicals :


$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$
salpetrigs. Methyl

$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$
salpetrigs. Aethyl

$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ K \end{matrix}\right\}$
salpetrigs. Kali

$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$
Untersalpetersäure.

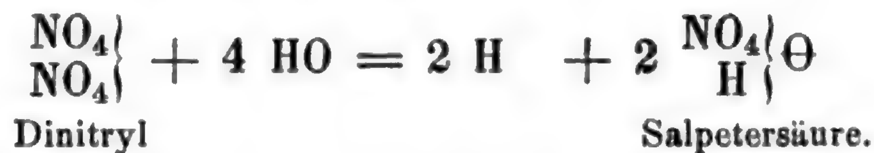
Die salpetrige Säure verschwindet damit ganz aus der Chemie. Der Körper, den man bisher für die wasserfreie Säure hielt, ist eine Verbindung des Nitryls mit Stickstoffoxyd : $\left.\begin{matrix} NO_4 \\ NO_2 \end{matrix}\right\}$. In der That läfst er sich, nach Peligot's*) Versuchen, ja auch darstellen, indem man trockenes Stickstoffoxydgas mit Dinitryl (Untersalpetersäure) zusammenbringt, und Fritzsche**) hat gezeigt, dafs er bei der Destillation wieder in Stickstoffoxyd und Dinitryl zerfällt. Seine Bildung aus dem Dinitryl durch Zersetzung desselben mit Wasser ergiebt sich ebenfalls auf ganz ungezwungene Weise; sie

---

*) Diese Annalen XXXIX, 337.

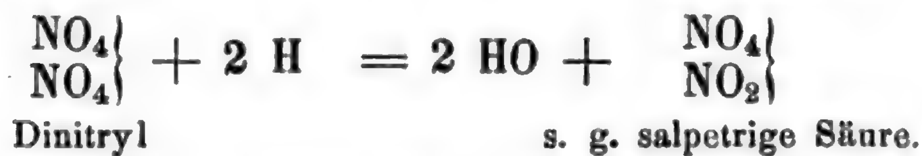
**) Journ. f. pract. Chem. XXII, 17.

beruht auf einem Reductionsprocefs, wie aus den beiden folgenden Gleichungen hervorgeht :



$$\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\} + 4\ HO = 2\ H + 2\ \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

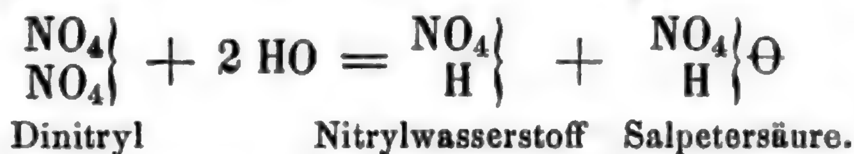
Dinitryl Salpetersäure.



$$\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\} + 2\ H = 2\ HO + \left.\begin{matrix}NO_4\\NO_2\end{matrix}\right\}$$

Dinitryl s. g. salpetrige Säure.

Es ist somit durchaus kein Grund vorhanden, eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs von der Formel NO_3 anzunehmen. Wir kennen nur drei Oxydationsstufen des Stickstoffs : das Radical Nitryl, NO_4, welches in polymerer Form als Untersalpetersäure bekannt ist, das dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechend zusammengesetzte Stickstoffoxyd NO_2, und das dem Wasser entsprechende Stickstoffoxydul NO. — Stickstoffoxyd und Nitryl können sich unter einander verbinden; ersetzt das letztere einen Theil oder die ganze Menge des Wasserstoffs im Wasser, so entsteht das Salpetersäurehydrat oder Anhydrid, und aufserdem mufs noch eine Wasserstoffverbindung, der Nitrylwasserstoff : $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}$ existiren. Bekanntlich hat auch Dulong bei der Analyse einer Untersalpetersäure, indem er dieselbe durch glühendes Eisen zersetzte, etwas Wasserstoff erhalten. Ohne Zweifel entsteht diese Wasserstoffverbindung neben den schon genannten Producten, wenn man Dinitryl mit wenig Wasser zersetzt :



$$\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\} + 2\ HO = \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Dinitryl Nitrylwasserstoff Salpetersäure.

Der Nitrylwasserstoff ist der Aldehyd der Salpetersäure; in den salpetrigsauren Aethern finden wir den Wasserstoff desselben substituirt durch Alkoholradicale, und es schliefsen sich somit diese Verbindungen, da sie Aetherarten eines Aldehyds sind, den Ketonen auf's Genaueste an.

2. *Chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons.*

Bei früheren Mittheilungen über die Einwirkung des Chlors im Entstehungszustande auf organische Materien habe ich wiederholt auf einen sehr heftig riechenden ölförmigen Körper aufmerksam gemacht, der sich dadurch auszeichnet, dafs er in kaltem Wasser um so viel löslicher ist als in heifsem, dafs die kalt gesättige Lösung bei gelindem Erwärmen sich zuerst milchig trübt, und dann den gröfsten Theil des Oels wieder absetzt. Ich erhielt diesen Körper mit Chloral und Furfurol gemengt aus Stärke und Zucker*), durch chlorhaltige Substitutionsproducte des Chinons verunreinigt aus Chinasäure**), und so sehr ich bemüht war, einen Weg zu seiner Reindarstellung aufzufinden, so gelang es mir doch damals nicht, ein für die Analyse geeignetes Product darzustellen. Da ich diesem Körper häufiger als irgend einem anderen unter chlorhaltigen Zersetzungsproducten begegnete, so gewann er für mich ein ganz besonderes Interesse, und ich änderte daher meine Versuche so lange ab, bis es mir endlich gelang, ihn in gröfserer Menge zu erzeugen.

Am besten gelang seine Darstellung, indem ich Salzsäure und chlorsaures Kali auf organische Körper einwirken liefs; ich erhielt ihn auf diese Weise aus Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinon, Catechusäure, Muskelfleisch, Eiweifs, Salicylsäure, Indigo und Tyrosin, während Glycin, Leucin, Weinsäure, Essigsäure und Weingeist keine Spur davon lieferten. Das aus Leucin erhaltene Product schien Chlorvaleriansäure zu sein; das Glycin lieferte ebenfalls ein äufserst scharf riechendes Oel, das aber in kaltem Wasser nicht löslicher war, als in heifsem.

---

*) Diese Annalen LXI, 114.

**) Ebendaselbst LXIX, 300.

Zur Reindarstellung des fraglichen Körpers habe ich Chinasäure angewandt. Die Säure wurde in Wasser gelöst, eine reichliche Menge chlorsauren Kali's eingetragen, und dann bei Siedehitze concentrirte Salzsäure in solchen Portionen zugesetzt, dafs fortwährend Chlor und chlorige Säure frei wurden.*) Das mit Oel beladene Destillat wurde, wenn es wesentliche Mengen von gechlortem Chinon enthielt, noch einmal in das Destillationsgefäfs zurückgeschüttet, die Destillate endlich durch wiederholte Rectificationen über wenig Chlorcalcium concentrirt, und das jedesmal sich abscheidende Oel gesammelt.

Ist der ölförmige Körper ziemlich frei von anderen gleichzeitig auftretenden ölförmigen Producten, so erstarrt er, wenn er mit etwas Wasser übergossen einer Temperatur von etwa — 4 bis 5° ausgesetzt wird, zu einer weifsen krystallinischen Masse. Erfolgt bei dieser Temperatur keine Krystallisation, so wird das unreine Product mit eiskaltem Wasser geschüttelt, die geklärte Lösung abgegossen und auf etwa 60° erhitzt, worauf sich der gröfste Theil des in Lösung befindlichen Oels abscheidet. Es wird gesammelt und das Wasser zu neuen Extractionen des rohen Productes benutzt.

Auch das so gewonnene Oel ist noch nicht rein und gewöhnlich ziemlich stark gelb gefärbt. Man verwandelt es daher in das krystallinische Hydrat, indem man es mit etwas

---

*) Bei dieser Operation sind Explosionen ganz gewöhnlich. Zur Vermeidung von Verlust mufs daher die Vorlage häufig gewechselt werden. Merkwürdig ist es, dafs das mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbundene Destillationsgefäfs niemals zu Grunde ging, während häufig die Vorlage, auch bei sorgfältiger Abkühlung mit Eis und Schnee, mit furchtbarer Gewalt explodirte. — Sollte der Stickstoff der Luft bei den Explosionen der chlorigen Säure eine Rolle spielen?

Wasser übergossen stark abkühlt, sammelt darauf die Krystalle, und befreit sie durch wiederholtes Pressen zwischen kaltem Papier von einem anhängenden nicht erstarrenden gelben ölförmigen Körper.

Um die Verbindung wasserfrei zu erhalten, erwärmt man die Krystalle bis zur Schmelzung in einem engen Probircylinder, wobei sich zwei scharf getrennte Schichten bilden, eine obere wässerige und eine schwere ölförmige, von denen man die letztere mit einer Pipette fortnimmt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet.

0,234 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben bei der Verbrennung 0,133 Grm. Kohlensäure und 0,0105 Grm. Wasser.

0,3482 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 1,085 Grm. Chlorsilber.

Diese Verhältnisse stimmen mit der Formel $C_6HCl_5O_2$ überein :

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	36	15,62	15,50
1 " Wasserstoff	1	0,43	0,50
5 " Chlor	177,5	77,01	77,09
2 " Sauerstoff	16	6,94	6,91
	230,5	100,00	100,00.

Die Analyse des krystallinischen lufttrockenen Hydrats führte zu folgenden Resultaten :

0,9772 Grm. gaben 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,27 Grm. Wasser.

0,4475 Grm. gaben 1,056 Grm. Chlorsilber.

Das Hydrat enthält demgemäfs 8 Aeq. Krystallwasser, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6HCl_5O_2 + 8$ aq. repräsentirt.

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	11,90	11,60
9 „	Wasserstoff	9	2,98	3,07
5 „	Chlor	177,5	58,68	58,38
10 „	Sauerstoff	80	26,44	26,95
		302,5	100,00	100,00.

Den Analysen zufolge schien der ölförmige Körper dem Acetylchloral zur Seite zu stehen, also ein Propionylchloral zu sein; ebensowohl konnte er aber als fünffach-gechlortes Aceton, als Pentachloraceton : $\left.\begin{matrix} C_2(C_2HCl_2)O_2 \\ C_2Cl_3 \end{matrix}\right\}$ betrachtet werden, und es liefs sich dann erwarten, dafs auch das letzte Wasserstoff-Aequivalent des Acetylradicals gegen Chlor ausgewechselt werden könne.

Auf die angegebene Weise gelang es mir aber nicht, aus der Chinasäure ein Product mit mehr als 5 Aeq. Chlor darzustellen, während die Operation leicht so geleitet werden konnte, dafs chlorärmere Producte entstanden. In einem Falle erhielt ich ein Oel, das mit Wasser ein Hydrat bildete, das dem analysirten in jeder Beziehung ähnlich war. Nachdem es kurze Zeit über Chlorcalcium gelegen hatte, wurden bei der Analyse von 0,206 Grm. Substanz 0,411 Grm. Chlorsilber, also 49,36 pC. Chlor erhalten, was sehr genau mit der Formel $C_6H_3Cl_3O_2 + 6$ aq. übereinstimmt, welche 49,42 pC. Chlor verlangt. Ich mufs es dahin gestellt sein lassen, ob dieses Hydrat von vorn herein nur 6 Aeq. Wasser enthielt, oder ob es über Chlorcalcium bereits 2 Aequivalente verloren hatte, was ich für wahrscheinlicher halte.

Obwohl es mir also nicht gelungen war, ein wasserstofffreies Product aus der Chinasäure darzustellen, so gelangte ich doch im weiteren Verlauf meiner Untersuchung zu der Ueberzeugung, dafs die erhaltenen Körper : $C_6HCl_5O_2$ und $C_6H_3Cl_3O_2$ als Acetonderivate zu betrachten seien, und

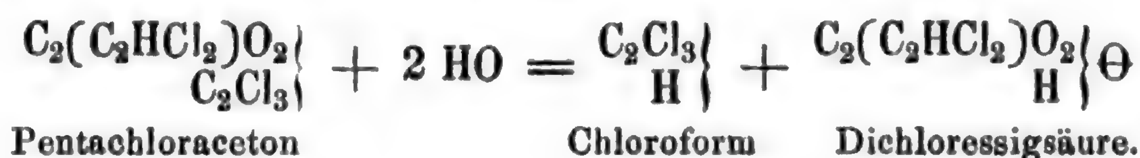
dafs auch das letzte Wasserstoffäquivalent im Aceton gegen Chlor ausgewechselt werden könne.

Das Pentachloraceton ist eine ziemlich leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmack und eigenthümlichem, dem Chloral ähnlichen Geruch. Es erstarrt nicht bei — 20°, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft und siedet bei etwa 190°, wie es scheint ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht und unverändert über. Das spec. Gewicht liegt zwischen 1,6 und 1,7. Es erzeugt auf Papier vorübergehend Fettflecken, wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gebräunt, und löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältnifs. Wasser nimmt bei 0° etwa $^1/_{10}$ seines Volumens auf, und auf der anderen Seite löst auch das Pentachloraceton eine gewisse Quantität Wasser ohne sein Ansehen zu verändern. In diesem wasserhaltigen Zustande trübt es sich aber schon durch die Wärme der Hand, ähnlich wie wasserhaltiges Coniin.

Wird Pentachloraceton mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser geschüttelt und einer Temperatur, die wenig über 0° beträgt, ausgesetzt, so verwandelt es sich vollständig in weifses krystallinisches Hydrat, das im getrockneten Zustande dem schuppenförmig krystallisirten chlorsauren Kali sehr ähnlich ist. Bisweilen erhält man Krystalle von $^1/_4$ Zoll Durchmesser. Es sind rhombische Tafeln mit Winkeln von 116°24′ und 63°36′; häufiger findet man sechsseitige Tafeln, die durch Abstumpfung der spitzen Winkel gebildet sind. Die Krystalle schmelzen zwischen 15 und 17° und verflüchtigen sich bei dieser Temperatur langsam an der Luft. Erwärmt man sie in einem Glasrohr, so verwandeln sie sich in eine milchige Flüssigkeit, die sich bei etwa 50° in zwei scharf gesonderte klare Schichten trennt.

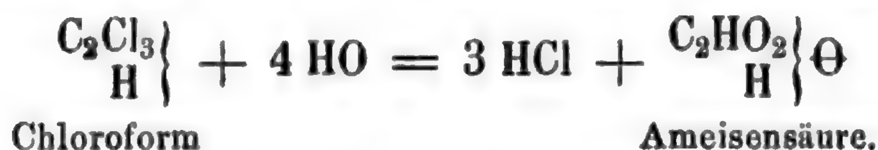
Die bei 0° gesättigte wässerige Lösung des Pentachloracetons wird ebenfalls schon bei ganz gelindem Erwärmen milchig trübe und klärt sich unter Abscheidung der Chlorverbindung bei etwa 50°; dasselbe geschieht wenn man Kochsalz, Salmiak und ähnliche Salze der Lösung zusetzt. Sie reagirt deutlich sauer und kann scheinbar ohne Zersetzung mit Barytwasser neutralisirt werden. Reibt man dagegen das Hydrat mit Baryt oder Kalk zusammen, so entwickelt sich der Geruch von Chloroform. Die mit Baryt annähernd neutralisirte Lösung bleibt beim Kochen vollkommen klar; übersättigt man sie aber vorher mit Ammoniak, so fällt kohlensaurer Baryt nieder. Die weingeistige Lösung des Pentachloracetons erwärmt sich freiwillig auf Zusatz von weingeistiger Kalilösung, und es scheiden sich Chlorkaliumwürfel ab, die mit einem schuppenförmigen Salz gemengt sind; in der Lösung findet man ameisensaures Kali.

Dieses Auftreten von Chloroform und eines eigenthümlichen Kalisalzes, so wie die Bildung von Chlormetall und ameisensaurem Salz, scheint sich am einfachsten durch folgende Gleichungen zu erklären :



$$\left.\begin{matrix} C_2(C_2HCl_2)O_2 \\ C_2Cl_3 \end{matrix}\right\} + 2\,HO = \left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2(C_2HCl_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

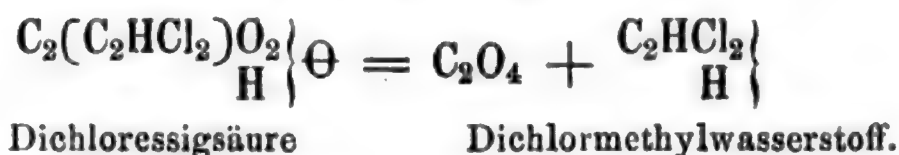
Pentachloraceton — Chloroform — Dichloressigsäure.



$$\left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} + 4\,HO = 3\,HCl + \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Chloroform — Ameisensäure.

Bei der Kochung mit Baryt würde dann die Dichloressigsäure, entsprechend der Trichloressigsäure, in Kohlensäure und Dichlormethylwasserstoff zerfallen sein :



$$\left.\begin{matrix} C_2(C_2HCl_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = C_2O_4 + \left.\begin{matrix} C_2HCl_2 \\ H \end{matrix}\right\}$$

Dichloressigsäure — Dichlormethylwasserstoff.

Leider fehlte es mir an Material, um das Kalisalz näher zu untersuchen; ich werde indefs sogleich bei den chlor-

haltigen Zersetzungsproducten der Citronensäure noch einmal darauf zurückkommen.

Durch Zersetzung der Citronensäure mit Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes erhielt Plantamour eine ölförmige Verbindung von eigenthümlich reizendem Geruch, deren Siedepunkt zwischen 200 und 201° lag, und deren spec. Gewicht 1,75 bei 10° betrug. Sie erzeugte auf Papier vorübergehend Fettflecken, färbte allmälig Lackmuspapier roth, und bildete mit Wasser bei einer Temperatur, die + 6° nicht überstieg, ein krystallinisches Hydrat, das über 15° unter Abscheidung des Oels schmolz. Plantamour berechnete für diese Verbindung die Formel $C_8Cl_8O_3$, und für das über Schwefelsäure getrocknete und etwas trübe gewordene Hydrat die Formel $C_8Cl_8O_3 + 3$ aq.

Die erste Formel verlangt in Procenten 13,5 Kohlenstoff, 79,8 Chlor und 6,7 Sauerstoff, was sehr gut mit der Formel $C_6Cl_6O_2$ übereinstimmt:

		berechnet		Plantamour
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	13,6	13,5
6 „	Chlor	213	80,4	79,8
2 „	Sauerstoff	16	6,0	6,7
		265	100,0	100,0.

Das Hydrat würde die Formel $C_6Cl_6O_2 + 2$ aq. erhalten. — Die von Plantamour entdeckte Verbindung wäre mithin das Perchloraceton: $\left.\begin{matrix} C_2(C_2Cl_3)O_2 \\ C_2Cl_3 \end{matrix}\right\}$, das ich vergebens aus der Chinasäure darzustellen versuchte.

Als Plantamour statt der freien Citronensäure eine Lösung von citronensaurem Natron der Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht aussetzte, erhielt er neben Chloroform und einigen anderen Producten einen farblosen ölförmigen Körper von durchdringendem Geruch, der bei 190° unter Entwickelung von etwas Salzsäure siedete und dessen

spec. Gewicht 1,66 bei 15°,5 betrug. Er stellte dafür die Formel $C_5Cl_4O_2$ auf, welcher 15,99 pC. Kohlenstoff, 75,49 pC. Chlor und 8,52 pC. Sauerstoff entsprechen. Dieser Körper ist offenbar mit dem Pentachloraceton identisch, nur war er, wie schon die Salzsäureentwickelung bei der Destillation andeutet, nicht völlig rein, und Plantamour hat den geringen Wasserstoffgehalt, den die Analyse geben mufste, als unwesentlich angesehen, was früher ja so häufig, z. B. beim Chloroform und anderen ähnlichen Körpern geschah. Der Kohlenstoff beider Formeln stimmt sehr gut überein und im Chlorgehalt zeigt sich eine Differenz von 1½ pC. Wäre es mir möglich, hier die von Plantamour erhaltenen analytischen Resultate zu vergleichen, so dürfte sich wohl noch eine bessere Uebereinstimmung herausstellen; ich habe aber vergebens danach gesucht, und mufste mich daher auf die Formel beschränken, die Berzelius in seinem Lehrbuch (Bd. IV, S. 153 bis 158) nach Privatmittheilungen von Plantamour aufgenommen hat.

Ich kann um so weniger an der Identität beider Körper zweifeln, da, wie bereits oben angeführt worden ist, die gechlorten Acetone aus Citronensäure durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali in reichlicher Menge entstehen, und da die Eigenschaften beider Körper auch hinsichtlich des Siedepunktes, des spec. Gewichtes und des Verhaltens gegen Alkalien übereinstimmen. Schon vor vielen Jahren, als ich mich mit den chlorhaltigen Zersetzungsproducten der Stärke und des Zuckers beschäftigte, und Berzelius die erhaltenen ölförmigen Körper vorzeigte, machte mich dieser ausgezeichnete Chemiker auf die grofse Aehnlichkeit derselben mit den von Plantamour aus Citronensäure erhaltenen Verbindungen aufmerksam.

Durch Zersetzung des Pentachloracetons aus Citronensäure mit weingeistiger Kalilösung erhielt Plantamour

neben Chlorkalium ebenfalls ein in Schuppen krystallisirendes Salz, das nach seiner Angabe die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4Cl_2O_2\\K\end{matrix}\right\}\Theta$ hatte. Da sich aber diese Formel weder aus der des Pentachloracetons, noch aus der Formel, welche Plantamour für die ölförmige Verbindung annahm, ableiten läfst, und da, wie ich schon oben gezeigt habe, bei der Zersetzung des Pentachloracetons durch Kali das Auftreten von dichloressigsaurem Kali erwartet werden mufs, das sich in der Zusammensetzung nur durch ein Aeq. Wasserstoff von der obigen Formel unterscheidet, dichloressigsaures Kali = $\left.\begin{matrix}C_4HCl_2O_2\\K\end{matrix}\right\}\Theta$, so glaube ich annehmen zu dürfen, dafs auch bei dieser Analyse die kleine Wassermenge, welche erhalten wurde, als unwesentlich, nur von hygroscopischer Feuchtigkeit herrührend, angesehen worden ist.

Die Dichloressigsäure ist noch nicht auf andere Weise dargestellt worden; so verlohnend also auch die weitere Untersuchung des Pentachloracetons ohne Zweifel gewesen sein würde, so sah ich mich doch durch das Anwachsen der Arbeit genöthigt, hier abzubrechen.

Konnte noch irgend ein Zweifel darüber herrschen, ob die erhaltenen Körper vom Aldehyd der Propionsäure oder vom Aceton abzuleiten seien, so mufste derselbe schwinden, sobald nachgewiesen wurde, dafs dieselben oder ganz ähnliche Substitutionsproducte auch direct aus dem Aceton hervorgebracht werden können.

Es ist bekannt, dafs das Aceton bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas unter Bildung von Salzsäure in eine chlorhaltige Verbindung übergeht, in welcher 2 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt sind. Kane*), der dieselbe

---

*) Pogg. Ann. XLIV, 492.

analysirte, hat dafür den Namen Mesitylchloral vorgeschlagen, doch scheint mir der Name Dichloraceton passender zu sein. Das Dichloraceton ist eine farblose schwere ölförmige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und 116°,5 Siedepunkt. Es wird durch mäfsigen Zusatz von Alkali nicht zersetzt, ein gröfserer Ueberschufs zersetzt es dagegen unter Bräunung und Bildung von Chlormetall neben einer Säure, die Kane Ptelaylsäure nennt. Diese Säure ist nicht weiter untersucht worden, sie mufs Essigsäure oder Monochloressigsäure sein, je nachdem sich die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ C_2HCl_2 \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_2Cl)O_2 \\ C_2H_2Cl \end{matrix}\right\}$$

als rationeller Ausdruck für die Zusammensetzung des Dichloracetons herausstellt.

Ein weit kürzerer Weg, um das Dichloraceton zu erzeugen, besteht darin, dafs man Aceton in einem geräumigen Kolben mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure, die vorher mit einem gleichen Theil Wasser verdünnt worden ist, vermischt und gepulvertes chlorsaures Kali in kleinen Portionen einträgt. Es erfolgt heftige Erhitzung, das Chlor wird vollkommen absorbirt, und alsbald scheidet sich Dichloraceton als schweres ölförmiges Liquidum ab.

Fährt man fort chlorsaures Kali einzutragen, so füllt sich der Kolben mit Chlorgas und chloriger Säure, und von diesem Zeitpunkt an wird die Operation gefahrvoll, indem sich das dampfförmige Product mit dem freien Chlor unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zersetzt. Die Explosionen treten zahlreich und mit grofser Heftigkeit auf. Ich habe mich durch fractionirte Destillation und Analysen davon überzeugt, dafs auf diesem Wege weitere Wasserstoffäquivalente durch Chlor substituirt werden können; wegen der grofsen Aehnlichkeit der Producte ist es aber

schwer, sie zu isoliren, auch hindert die Beimengung von Dichloraceton die Bildung krystallinischer Hydrate. Alle Substitutionsproducte haben aber die Eigenschaft mit einander gemein, sich in kaltem Wasser in einem gewissen Grade zu lösen und sich beim Erwärmen der Lösung wieder abzuscheiden. Je weniger Chlor sie enthalten, um so unerträglicher ist ihr Geruch und um so heftiger die Entzündung, die sie hervorbringen, wenn sie mit der Haut in Berührung kommen. Die chlorärmeren Producte werden durch Kali unter Bräunung oder Abscheidung harzähnlicher Massen zersetzt, während sich die Farbe der chlorreicheren Producte auf Zusatz von Kali nicht verändert. Ebenso verhalten sich die Verbindungen gegen concentrirte Schwefelsäure.

Ein anderes Verfahren, um chlorreichere Substitutionsproducte direct aus dem Aceton, und zwar ohne Gefahr, hervorzubringen, besteht darin, dafs man eine Mischung desselben mit Holzgeist der Einwirkung des Chlorgases aussetzt. Bouis*) erhielt auf diese Weise *Trichloraceton* : $C_6H_3Cl_3O_2$, das schon oben unter den Zersetzungsproducten der Chinasäure angeführt worden ist, und *Tetrachloraceton* : $C_6H_2Cl_4O_2$, zu dessen Bildung die Mitwirkung des Sonnenlichtes nothwendig war. Beide Körper waren ölförmige, reizend riechende Flüssigkeiten, die sich mit Wasser zu krystallinischen perlmutterglänzenden Hydraten vereinigten, von denen das Hydrat des Trichloracetons analysirt wurde. Es enthielt ebenso wie das Pentachloracetonhydrat 8 Aeq. Krystallwasser, von denen es bis zu 3 Aeq. beim Trocknen im luftleeren Raum verlor.

Bouis hat allerdings angenommen, dafs die erwähnten chlorhaltigen Körper Zersetzungsproducte des Holzgeistes

*) Diese Annalen LXIV, 316.

seien. Als ich indefs *reinen* Holzgeist mit Chlor im zerstreuten Licht behandelte, wurde selbst beim Erwärmen kaum eine Einwirkung wahrgenommen. Der Holzgeist färbte sich gelb durch aufgelöstes Chlor und es trat keine freiwillige Erhitzung ein. Kommen dagegen beide Körper im gasförmigen Zustande in Berührung, so ist die Einwirkung sehr energisch und kann sich bis zur Explosion steigern. Als Endproduct wurde ein leicht bewegliches Liquidum erhalten, das zur Abdunstung von Salzsäure über Kalk gestellt wurde, worauf es allmälig zu einer amorphen weifsen Masse erstarrte, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich war, und beim Erhitzen unter theilweiser Schmelzung, ohne Abgabe von Wasser, sublimirte. Der Geruch war dem des Kohlensesquichlorids nicht unähnlich, und wurde beim Erhitzen scharf und stechend. Es ist möglich, dafs dieser Körper das wirkliche Chloral des Holzgeistes (in unlöslicher Modification) war.

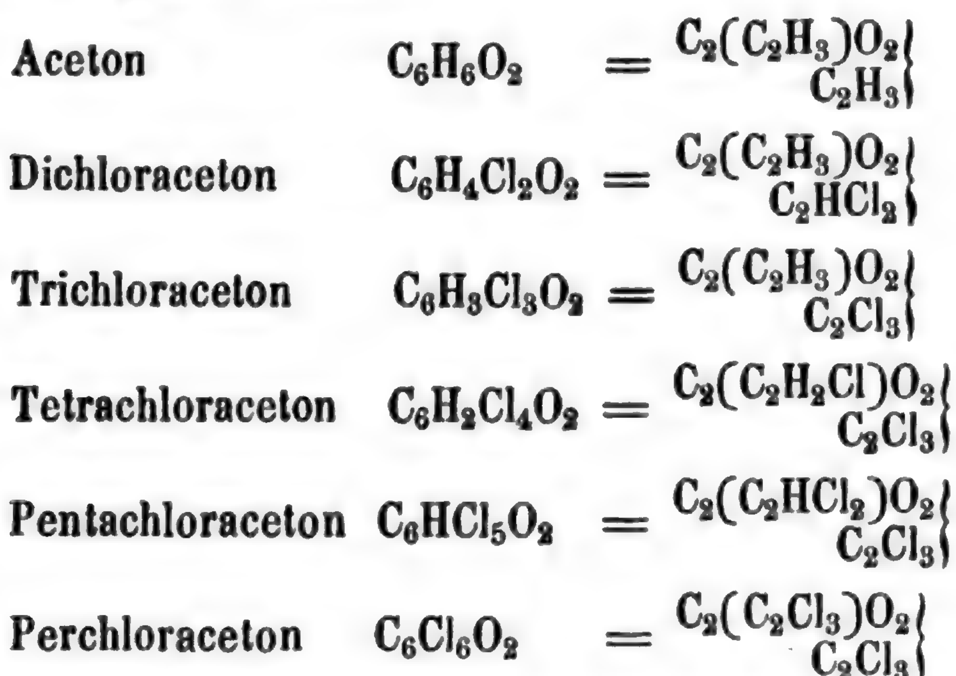
Da es bekannt ist, wie bedeutend gewöhnlich der Acetongehalt des käuflichen Holzgeistes ist, und wie schwer beide Körper von einander zu trennen sind, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs Bouis' Versuche mit acetonhaltigem Holzgeist angestellt worden sind. Die höhere Chlorung des Acetons durch blofses Einleiten von Chlorgas gelang eben defshalb, weil sich der Holzgeist sehr indifferent gegen Chlor verhält, mithin als Auflösungsmittel diente, und die innige Berührung zwischen Chlor und dem rasch entstehenden Dichloraceton vermittelte.

Weidmann u. Schweizer*) erhielten auf gleiche Weise wie Bouis aus dem Holzgeist einen ölförmigen Körper, den sie Holzgeistchloral nannten, und wofür sie die Formel : $C_{12}H_8Cl_5O_5$ aufstellten. Diese Formel zerlegt sich

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 11.

in $C_6H_4Cl_2O_2 + C_6H_3Cl_3O_2 + HO$. Das Holzgeistchloral war mithin ein feuchtes Gemenge von zwei gechlorten Acetonen. Schweizer's*) Xylitchloral ist, wie die Analyse zeigt, nichts anderes als Dichloraceton.

Wir kennen also gegenwärtig fünf chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons, über deren rationelle Formeln wir aber noch keineswegs ganz im Klaren sind. Nehmen wir an, dafs die Chlorung sich zunächst auf das mit dem Acetyl verbundene Methyl erstreckt, und erst später Wasserstoffäquivalente im Acetyl ausgewechselt werden, was sich durch das Studium der Zersetzungsproducte, welche durch Alkalien hervorgebracht werden, ermitteln lassen wird, so haben wir folgende Formeln :



Aceton	$C_6H_6O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}$
Dichloraceton	$C_6H_4Cl_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2HCl_2\end{matrix}\right\}$
Trichloraceton	$C_6H_3Cl_3O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2Cl_3\end{matrix}\right\}$
Tetrachloraceton	$C_6H_2Cl_4O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_2Cl)O_2\\ C_2Cl_3\end{matrix}\right\}$
Pentachloraceton	$C_6HCl_5O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2HCl_2)O_2\\ C_2Cl_3\end{matrix}\right\}$
Perchloraceton	$C_6Cl_6O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_2(C_2Cl_3)O_2\\ C_2Cl_3\end{matrix}\right\}$

Es fehlt uns also nur noch ein Glied aus dieser Reihe, das Monochloraceton, dessen Darstellung aber gewifs noch durch vorsichtige Behandlung von gut abgekühltem Aceton mit Chlorgas gelingen wird.

3. *Aceton-Ammoniak, schwefligsaures Aceton-Ammoniak und Acetonin.*

Leitet man in eine Mischung von Aceton und Aether trockenes Ammoniakgas, so findet keine krystallinische Ab-

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 24.

scheidung statt, und läfst man nach einiger Zeit Aether und ungebundenes Ammoniak freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt als Rückstand eine syrupförmige, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Masse, deren Geruch dem des Aldehyd-Ammoniaks ähnlich ist. Vermischt man die wässerige Lösung dieser Ammoniakverbindung mit neutralem salpetersaurem Silber, so entsteht, je nach der Concentration der Lösung, eine Trübung oder ein unbedeutender, fast weifser amorpher Niederschlag, der durch Reduction von Silber bald dunkel wird. Beim Erwärmen wird der Niederschlag schwarzbraun, und läfst man ruhig erkalten, so erhält man einen Silberspiegel, der nicht minder hell und glänzend erscheint, wie der auf gleiche Weise mit Aldehyd-Ammoniak dargestellte. Ganz ähnlich verhält sich eine mit Silbernitrat und wenig Ammoniak vermischte wässerige Lösung des Acetons beim Erwärmen, nur fällt gewöhnlich der Silberspiegel weniger schön aus.

Die syrupförmige Verbindung, die ich Aceton-Ammoniak nennen will, krystallisirt nicht bei —15 bis 20°; sie giebt kein harzähnliches Product beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, entwickelt dabei aber einen Geruch, der an die Zersetzungsproducte des Aldehyd-Ammoniaks durch Kali erinnert.

Befreit man das Aceton-Ammoniak im luftleeren Raum vollständig von ungebundenem Ammoniak, so nimmt man selbst beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäfsen sehr bald eine freiwillige Zersetzung wahr; es entwickelt sich Ammoniak und die Flüssigkeit wird gelblich und bekommt einen etwas bitteren Geschmack.

Dieser raschen Zersetzung wegen konnte das Aceton-Ammoniak nicht analysirt werden; es dürfte indefs kaum einem Zweifel unterliegen, dafs dasselbe dem Aldehyd-Ammoniak entsprechend zusammengesetzt ist, also aus gleichen

Aequivalenten Aceton und Ammoniak besteht. Diefs ist um so wahrscheinlicher, da es mir gelang, eine dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak ähnliche Acetonverbindung darzustellen.

Vermischt man eine weingeistige Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak mit Aceton bis zur bleibenden Trübung, so findet freiwillige Erwärmung statt, und nach wenigen Augenblicken scheiden sich silberglänzende, dem Cholesterin vollkommen ähnliche Blätter ab, die bald zu einem schweren Krystallpulver zusammensinken. Der Niederschlag wurde gleich nach der Ausscheidung gesammelt, mit möglichst wenig Weingeist gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit.

0,5475 Grm. des über Schwefelsäure und Eisenoxydul getrockneten Salzes gaben 0,7892 Grm. Platinsalmiak.

0,4785 Grm. gaben 0,699 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel : NH_3, 2 HO, $S_2O_4 + C_6H_6O_2$

$$= \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ NH_4 . H \end{matrix}\right\} \Theta_2 \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$$

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Ammoniak	17	10,83	10,99
1 „ schweflige Säure	64	40,77	40,13
2 „ Wasser	18	11,46	48,88
1 „ Aceton	58	36,94	
	157	100,00	100,00.

Das schwefligsaure Aceton-Ammoniak ist löslich in Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Es zersetzt sich ziemlich leicht, schon beim Aufbewahren an der Luft, und riecht dabei nach Aceton und schwefliger Säure. Es hat die Zusammensetzung des Cystins + 4 Aeq. Wasser. Mehrere Versuche, es durch Erhitzen (theils in Porcellan-

tiegeln, theils in zugeschmolzenen Glasröhren) in Cystin zu verwandeln, führten zu einem negativen Resultat.

Ich habe angeführt, dafs sich das Aceton-Ammoniak freiwillig unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Dieser Vorgang wird darin bestehen, dafs sich 3 Aeq. der Verbindung unter Abscheidung von Wasser und Ammoniak nach folgender Gleichung zersetzen :

$$3\,(NH_3\,.\,C_6H_6O_2) = NH_3 + 6\,\hat{H}O + C_{18}H_{18}N_2.$$

Der entstehende Körper würde dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzt sein, und ebenso wie dieses durch Umgruppirung der Atome in die gleichzusammengesetzte Base Amarin übergeht, so läfst sich auch die vom Aceton abstammende Verbindung in eine Base, die ich Acetonin nennen werde, verwandeln.

Schon bei längerem Aufbewahren findet diese Umwandlung allmälig statt, rascher erfolgt sie beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge oder bei längerem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren. Eine vollständige Umwandlung ist mir nicht geglückt, die Ausbeute war immer nicht sehr bedeutend.

Durch Uebersättigen mit Oxalsäure, Verdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit wenig siedendem Weingeist wurde unter Zurücklassung von zweifach-oxalsaurem Ammoniak eine Lösung von oxalsaurem Acetonin erhalten, das sich beim Erkalten in zarten farblosen Prismen und rhombischen Tafeln abschied, und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden konnte. Für die Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

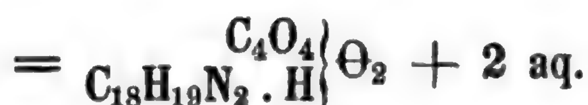
0,2793 Grm. gaben 0,512 Grm. Kohlensäure und 0,2115 Grm. Wasser.

0,217 Grm. wurden in Wasser gelöst, mit etwas essigsaurem Ammoniak versetzt und mit Chlorcalcium gefällt. Durch Erhitzen des gesammelten Niederschlages wurden

0,08 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, entsprechend 33,18 pC. Oxalsäurehydrat.

0,1983 Grm. des Salzes verloren bei einer Temperatur, die 100° wenig überstieg, 0,0068 Grm. = 3,43 pC. an Gewicht; es trat dabei keine Färbung ein. Bei anhaltendem Erhitzen auf 115 bis 120° wurde das Salz gelblich, klebte zusammen und roch nach Acetonin; ein constantes Gewicht war nicht zu erhalten. — Diese Portion des Salzes hatte zur Stickstoffbestimmung dienen sollen, jetzt war nur noch eine approximative Bestimmung möglich; es wurden etwas über 8 pC. Stickstoff erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{18}N_2 . 2\,HO . C_4O_6 + 2$ aq.



$$= \left. \begin{matrix} C_4O_4 \\ C_{18}H_{19}N_2 . H \end{matrix} \right\} \Theta_2 + 2 \text{ aq.}$$

			berechnet		gefunden
22	Aeq.	Kohlenstoff	132	50,38	50,00
22	„	Wasserstoff	22	8,40	8,41
2	„	Stickstoff	28	10,69	41,59
10	„	Sauerstoff	80	30,53	
			262	100,00	100,00.

Nach der Rechnung enthält das Salz 34,35 pC. Oxalsäurehydrat, gefunden wurden 33,18 pC. Der Wasserverlust bei 100° würde nur 1 Aeq. = 3,43 pC. betragen.

Das zweifach-oxalsaure Acetonin schmeckt kaum bitter, es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in heifsem Weingeist. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und verflüchtigt sich fast vollständig, unter Bildung von Wasser und ölförmigen Tropfen, die beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarren.

Die Darstellung eines neutralen oxalsauren Salzes in festem Zustande gelang nicht. Beim Verdampfen der Lösung

entwich die Hälfte der Base und das beschriebene saure Salz blieb, theilweise zersetzt, zurück.

Vermischt man die wässerige Lösung des oxalsauren Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit Platinchlorid und etwas Weingeist, so bleibt die Lösung anfangs klar, nach einiger Zeit aber scheiden sich lange büschelförmig verwachsene Prismen von orangegelber Farbe ab, die sich in heifsem Weingeist wenig, auf Zusatz von etwas Salzsäure aber reichlich lösen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in sehr glänzenden vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen. Sie sind löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

0,3112 Grm. dieser Platinverbindung verloren bei viertelstündigem Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht. In stärkerer Hitze färbte sich das Salz dunkel, schmolz, blähte sich stark auf und hinterliefs 0,087 Grm. Platin. — Die Formel

$$C_{18}H_{18}N_2 \,.\, HCl + PtCl_2$$

verlangt 27,37 pC. metallisches Platin, gefunden wurden 27,96 pC.

Das Acetonin ist demzufolge eine sauerstofffreie Base, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_{18}N_2$ ausgedrückt werden mufs. Eine Analyse des säurefreien Acetonins war wegen der leichten Zersetzbarkeit und der Schwierigkeit, es in kleiner Menge wasserfrei zu erhalten, nicht ausführbar. Aus den Salzen scheidet es sich auf Zusatz von Kalilauge als farblose ölförmige Schicht ab, die einen eigenthümlichen, etwas urinösen Geruch und einen schwach-bitteren und brennenden Geschmack besitzt. Vermischt man Acetonin-Platinchlorid mit feuchtem Kalihydrat, so destillirt bei gelindem Erhitzen wasserhaltiges Acetonin in ölförmigen Tropfen über, die beim Erwärmen vorübergehend milchig getrübt werden. Das Acetonin hat diese Eigenschaft mit dem Coniin, dem Lutidin und mit den meisten Abkömmlingen des Acetons gemein. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich,

bläut geröthetes Lackmuspapier, und bräunt sich allmälig sowohl an der Luft, wie in verschlossenen Gefäfsen. Es steht in derselben Beziehung zum Aceton, wie das Amarin zum Bitttermandelöl.

4. *Thiacetonin.*

Schwefelwasserstoff wirkt nicht merklich auf Aceton ein, wird dasselbe aber zuvor mit Ammoniak gesättigt, so findet eine rasche Veränderung statt. Auch wenn beide Gase vollkommen wasserfrei angewandt werden, so bilden sich doch zwei Schichten, sobald der Schwefelwasserstoff im Ueberschufs vorhanden ist; die obere höchst stinkende Schicht scheint Sulfoaceton $C_6H_6S_2$ zu sein, die untere war im Wesentlichen eine Auflösung von Ammoniumsulfhydrat in Wasser. Leitet man jetzt wieder Ammoniak in die Flüssigkeit, so mischen sich beide Schichten und kommen durch Schwefelwasserstoff von Neuem zum Vorschein. Bei abwechselnder Behandlung mit beiden Gasen erstarrt endlich die untere Schicht zu einer breiförmigen krystallinischen Masse von Ammoniumsulfhydrat.

Nachdem beide Schichten mehrere Tage lang auf einander eingewirkt hatten, wurde das Schwefelammonium durch Erwärmen im Wasserbade ausgetrieben und die ölförmige Schicht von der wässerigen abgehoben.

Das erhaltene dunkel-weinrothe Liquidum besafs einen äufserst widerwärtigen, lange haftenden Geruch, reagirte alkalisch und löste sich wenig in Wasser, aber reichlicher in der Kälte, als beim Erwärmen. Dieser ölförmige Körper ist ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, die in wechselnder Menge darin vorkommen, und von denen mehrere basische Eigenschaften besitzen. Die Trennung ist schwierig. Mitunter wurde eine gut krystallisirende starke Base erhalten, die ich Thiacetonin nennen werde, mitunter

traten nur ölförmige, äufserst stinkende und sehr leicht zersetzbare basische Verbindungen auf.

Es ist nicht meine Absicht, alle Einzelnheiten dieser Untersuchung anzuführen; ich fasse nur die Isolirung des Thiacetonins näher in's Auge.

Das Rohproduct wurde in Aether gelegt und mit concentrirter Salzsäure tropfenweise vermischt, wodurch zuerst eine wenig gefärbte Verbindung abgeschieden wurde, der sich aber bald ein gefärbter syrupförmiger Körper in ansehnlicher Menge beimischte.

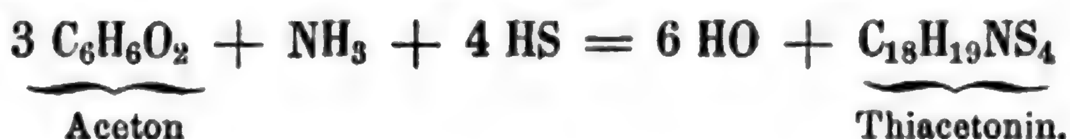
Der erhaltene Syrup wurde mit Aether gewaschen, welcher einen Theil der amorphen Materie aufnahm, der Rückstand in Wasser gelöst und vorsichtig verdunstet. Der Verdampfungsrückstand war ein Gemenge von einer weifsen krystallinischen und einer gefärbten amorphen Substanz, die in Weingeist löslich war. Die weingeistige Lösung enthielt indefs noch eine ansehnliche Menge von der krystallinischen Verbindung, die durch Aether gefällt und durch abwechselnde Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt werden konnte.

Das so erhaltene völlig farblose Salz wurde in Wasser gelöst und die mäfsig concentrirte Lösung mit Ammoniak vermischt, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen farblosen Prismen erstarrte. Sie waren das Thiacetonin, das mit Wasser gewaschen und zwischen Papier geprefst wurde.

Das Thiacetonin hat keinen besonders widerwärtigen Geruch und einen äufserst schwach-süfsen, zugleich bitterlichen Geschmack. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man gute Krystalle, ebenfalls aus der ätherischen Lösung, wenn man sie in einem hochwandigen Gefäfs auf eine Schicht Wasser giefst und den Aether langsam verdunsten läfst.

Beim Erhitzen im Glasrohr schmelzen die Krystalle und sublimiren vollständig in Form farbloser Oeltropfen, die beim Erkalten nur theilweise krystallinisch erstarren. Mit Natronkalk erhitzt entweicht reichlich Ammoniak, während sich gleichzeitig ölförmige, dem Chinolin ähnlich riechende Tropfen bilden, die nach kurzer Zeit krystallinisch werden. Durch Erhitzen mit Salpeter und Kalihydrat erhält man eine Salzmasse, welche reich an Schwefelsäure ist.

Berücksichtigt man die analoge Bildung des Thialdins und des Thiobenzaldins aus dem Acetylaldehyd und dem Bittermandelöl, so wird es wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung des Thiacetonins durch die Formel $C_{18}H_{19}NS_4$ ausgedrückt werden mufs, und dafs seine Bildung aus dem Aceton nach folgender Gleichung vor sich geht :



$$3\,\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + NH_3 + 4\,HS = 6\,HO + \underbrace{C_{18}H_{19}NS_4}_{\text{Thiacetonin.}}$$

Ich bedauere, dafs ich die Zusammensetzung dieser interessanten Base noch nicht durch Analysen feststellen konnte. Wie ich schon erwähnt, war es meine Absicht, die ganze Arbeit so lange zurückzuhalten, bis auch dieser Gegenstand erledigt sein würde; es stand dann aber zu erwarten, dafs Hr. Fittig gelegentlich noch weiter das Bekenntnifs ablegen würde, dafs er auch das Thiacetonin nicht habe darstellen können, und so gleichgültig das auch an und für sich ist, so könnte doch der eine oder andere Chemiker verleitet werden, an der Zuverlässigkeit meiner Angaben zu zweifeln, was mir natürlich nicht gleichgültig sein kann. — Die Fortsetzung dieser Untersuchung werde ich nun Anderen überlassen.

Das Thiacetonin löst sich in verdünnten Säuren, in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure ohne Zersetzung auf und bildet damit krystallinische Salze. Auch

mit Platinchlorid und mit Chromsäure läfst es sich leicht vereinigen.

Das *salzsaure Thiacetonin* schiefst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in schönen perlmutterglänzenden Tafeln an, mit Winkeln von annähernd 78° und 102°. Es ist leicht löslich in Wasser, weit weniger in kaltem Weingeist, aber leicht löslich in siedendem Weingeist. In Aether ist es unlöslich. Es hat nur einen schwachen Geruch und einen eigenthümlich süfsen, zugleich bitteren Geschmack. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen im Glasrohr sublimirt es unter Zurücklassung von etwas Kohle und Bildung ölförmiger Tropfen, die allmälig, wenigstens theilweise, krystallinisch erstarren. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung Chlorsilber; beim Erhitzen, besonders wenn vorher etwas Ammoniak zugesetzt worden ist, bildet sich Schwefelsilber.

Das ursprüngliche salzsaure Salz, so wie es durch Behandeln der weingeistigen Lösung mit Aether erhalten wurde, war ein weifses, aus zarten elliptischen Blättchen bestehendes Krystallpulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor es bei 100° nicht an Gewicht; in einem Falle enthielt es 19 pC., im anderen 16,93 pC. Chlorwasserstoff. Die Formel $C_{18}H_{19}NS_4$. HCl würde 15,11 pC. verlangen. — Wahrscheinlich enthielt dieses Salz noch etwas Salmiak beigemengt; auch wurden beide Bestimmungen mit nicht über 0,1 Grm. gemacht.

Wird die Lösung des salzsauren Thiacetonins mit Platinchlorid vermischt, so entsteht sogleich oder nach wenigen Augenblicken ein citrongelber krystallinischer Niederschlag. Der mikroscopischen Prüfung zufolge besteht er aus kreuzförmig oder sternförmig verwachsenen dicken Prismen mit schiefen Endflächen.

Salpetersaures Thiacetonin. Es schiefst aus der salpetersauren Lösung nach theilweiser Verdunstung in langen farblosen vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen an, die in Wasser und in Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Schwefelsaures Thiacetonin, wie das salpetersaure Salz erhalten, ist ein weifses, schlecht krystallisirendes Salz, das in Wasser ziemlich schwer, in Weingeist unlöslich ist.

Essigsaures Thiacetonin ist ein in Wasser und Weingeist sehr leichtlösliches Salz und daher schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Chromsaures Thiacetonin. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit chromsaurem Kali vermischt, so scheidet sich die Verbindung als gelber dickflockiger Niederschlag ab, der nach einiger Zeit schwer und krystallinisch zusammenfällt. Selbst in heifsem Wasser ist die Verbindung kaum merklich löslich; setzt man aber einige Tropfen Salzsäure hinzu, so löst sie sich auf und scheidet sich dann beim Erkalten in orangerothen Prismen wieder ab.

Bekanntlich hat Zeise*) durch wiederholte Behandlung des Acetons mit Ammoniak und Eintragen von Schwefel, so lange sich dieser noch darin auflöste, eine dickflüssige stinkende, stark alkalische Masse erhalten, die aus einem Gemenge von verschiedenen, nicht näher untersuchten Körpern bestand. Ohne damit hinreichend bestimmte Verbindungen bezeichnen zu wollen, nur zur Unterscheidung, belegte Zeise einige von diesen Körpern mit den Namen Elathin, Akcethin, Thakceton, Therythrin und Melathin. Die drei letzten Substanzen waren harzähnliche oder huminähnliche dunkele Stoffe, das Elathin war ein stinkendes leichtes Oel (vielleicht Sulfaceton), das Akcethin allein war krystal-

*) Diese Annalen XLVII, 24.

linisch, und konnte theils durch fractionirte Destillation der ursprünglichen Masse, theils durch Extraction des Rückstandes mit Aether, aber immer nur in kleiner Menge erhalten werden.

Es war fast geruchlos, schwer löslich in Wasser, löslicher in Weingeist, Aether und Aceton, und wurde bei freiwilliger Verdunstung der weingeistigen Lösung in rhomboëdrischen Krystallen erhalten. Die Krystalle waren gelb gefärbt, reagirten alkalisch und lösten sich in verdünnten Säuren etwa in demselben Verhältnifs wie in Wasser auf.

Zeise selbst ist der Ansicht, dafs die Verbindung nicht rein war, und nimmt man an, dafs die Farbe unwesentlich und dafs die Versuche über das Löslichkeitsverhältnifs in Säuren in zu kleinem Mafsstabe angestellt worden sind, als dafs ein sicheres Resultat erhalten werden konnte (wozu die Angaben über die Ausbeute berechtigen), so stimmen die übrigen Angaben hinreichend überein, um Akcethin und Thiacetonin für identisch zu halten.

5. *Carbothiacetonin.*

Durch Vermischen von Aceton, Schwefelkohlenstoff und wässeriger Ammoniakflüssigkeit hat Hlasiwetz*) eine krystallinische Verbindung erhalten, die er als sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl mit Schwefelcyanacetonyl bezeichnet, und wofür er die Formel $2\,(C_6H_6S)\,.\,C_2H_2NS_3 + 2\,(C_6H_6\,.\,C_2NS_2) = C_{30}H_{26}N_3S_9$ aufstellte. Da mir diese Formel keine grofse Wahrscheinlichkeit zu haben schien, so habe ich versucht, die von ihm erhaltenen analytischen Resultate auf eine andere Formel zurückzuführen.

Wird Schwefelkohlenstoff mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit in Berührung gebracht, so erhält man, nach

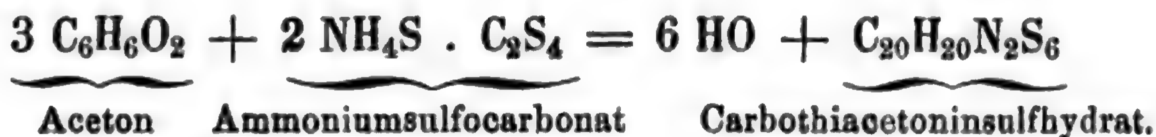
*) Journ. f. pract. Chem. LI, 357.

Zeise's Beobachtung, Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelcyanammonium nach folgender Gleichung :

$$2\ C_2S_4 + 4\ NH_3 = 2\ NH_4S\ .\ C_2S_4 + NH_4\ .\ C_2NS_2.$$

Es war vorauszusehen, dafs bei der Einwirkung dieser beiden Verbindungen auf Aceton nicht ein einziges Product entstehen werde, und ich beobachtete in der That, dafs sich aus der oben angegebenen Mischung neben der von Hlasiwetz beschriebenen krystallinischen Verbindung gleichzeitig ein ölförmiger Körper abscheidet, dessen Bildung ich der Einwirkung des Schwefelcyanammoniums auf Aceton zuschreibe.

Der krystallinische Körper verdankt offenbar sein Entstehen dem Ammoniumsulfocarbonat, und er scheint mir als das Sulfhydrat einer schwachen Base betrachtet werden zu müssen, für die ich den Namen Carbothiacetonin vorschlage. Die Bildung desselben läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :



$$\underbrace{3\ C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{2\ NH_4S\ .\ C_2S_4}_{\text{Ammoniumsulfocarbonat}} = 6\ HO + \underbrace{C_{20}H_{20}N_2S_6}_{\text{Carbothiacetoninsulfhydrat.}}$$

Diese Formel würde sich in $C_{20}H_{18}N_2S_4\ .\ 2\ HS = C_{20}H_{19}N_2S_5\ .\ HS$ auflösen. Sie verlangt in 100 Theilen :

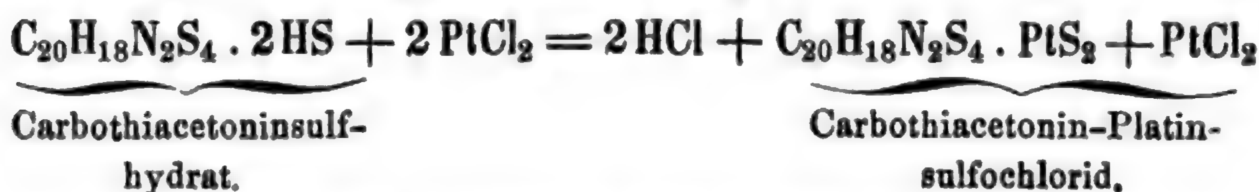
		berechnet		gefunden
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	45,46	45,54
20 „	Wasserstoff	20	7,58	7,13
2 „	Stickstoff	28	10,61	10,69
6 „	Schwefel	96	36,35	37,23
		264	100,00	100,59.

Die Krystalle wurden nach Hlasiwetz opak, wenn sie aus der Flüssigkeit, in der sie entstanden, genommen wurden, und lösten sich dann in verdünnter Salzsäure unter Abscheidung von etwas Schwefel. Diefs hat offenbar darin seinen Grund, dafs durch Einwirkung der Luft ein Theil des

Schwefelwasserstoffs oxydirt wurde, wodurch eine wasserstoffärmere, dem Ammoniumbisulfuret entsprechende Verbindung entstehen mufste. Es erklärt sich daraus auch der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt, der bei der Analyse erhalten wurde.

Wird die weingeistige Lösung des Carbothiacetoninsulfhydrats mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein bräunlich-gelber amorpher Niederschlag, der bei 100⁰ ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Hlasiwetz stellte dafür die Formel $C_{30}H_{26}N_3S_9 + 3\,PtS_2$ auf, ohne indefs eine Prüfung auf Chlor oder eine Schwefelbestimmung vorzunehmen.

Ich betrachte diese Verbindung nach der Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4 \,.\, PtS_2 + PtCl_2$ zusammengesetzt, und ihre Bildung erklärt sich aus folgender Gleichung :



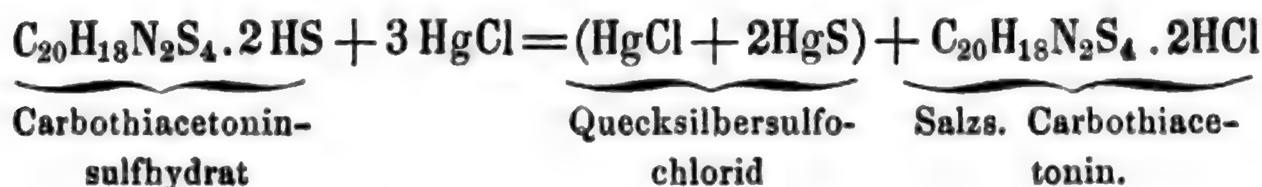
$$\underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4 \,.\, 2\,HS}_{\text{Carbothiacetoninsulfhydrat.}} + 2\,PtCl_2 = 2\,HCl + \underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4 \,.\, PtS_2 + PtCl_2}_{\text{Carbothiacetonin-Platinsulfochlorid.}}$$

Rechnung und Versuch stimmen gut überein :

			berechnet		gefunden
20	Aeq.	Kohlenstoff	120	22,63	22,84
18	„	Wasserstoff	18	3,40	3,32
2	„	Stickstoff	28	5,28	5,48
6	„	Schwefel	96	18,11	30,72
2	„	Chlor	71	13,39	
2	„	Platin	197,2	37,19	37,64
			530,2	100,00	100,00.

Durch Fällung von Quecksilberchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Carbothiacetoninsulfhydrat erhielt Hlasiwetz einen gelblich-weifsen Niederschlag, der bei 100⁰ getrocknet aus $C_{30}H_{26}N_3S_9 + (27\,HgS + 18\,HgCl)$ bestehen soll. Die Analyse gab 2,94 pC. Kohlenstoff und 0,46 pC. Wasserstoff. Diese Verbindung kann kaum etwas

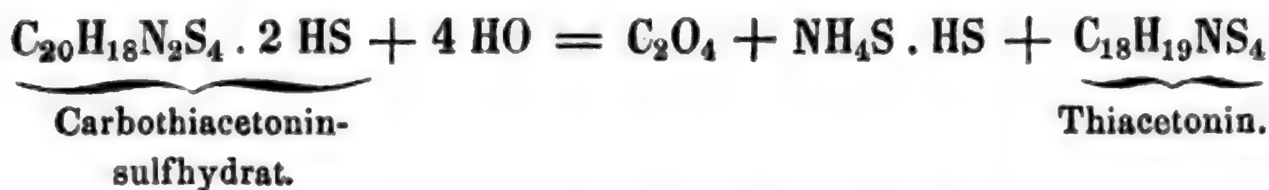
anderes sein als Quecksilbersulfochlorid ($HgCl + 2\,HgS$), dem eine kleine Menge salzsauren Carbothiacetonins beigemengt war. Die Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung erklären :



$$\underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4 . 2\,HS}_{\text{Carbothiacetonin-sulfhydrat}} + 3\,HgCl = \underbrace{(HgCl + 2HgS)}_{\text{Quecksilbersulfo-chlorid}} + \underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4 . 2HCl}_{\text{Salzs. Carbothiacetonin.}}$$

Das salzsaure Carbothiacetonin mufste sich mithin in der Lösung befinden; es mag aber dahin gestellt bleiben, ob die Formel die Zusammensetzung des Salzes richtig ausdrückt, oder ob es nur 1 Aeq. Chlorwasserstoff enthält, in welchem Falle das zweite Aequivalent frei in Lösung gehen mufste.

Interessant scheint die Zersetzung zu sein, die das Carbothiacetoninsulfhydrat beim Erhitzen oder beim Kochen der weingeistigen Lösung erleidet. Im letzten Falle entwickelt sich nach Hlasiwetz' Beobachtung Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und es entsteht ein neuer krystallinischer Körper, der noch nicht näher untersucht wurde; wenigstens findet man über die Eigenschaften desselben nichts weiter angegeben, als dafs er weifs und krystallinisch sei. Hlasiwetz giebt ihm die Formel $2\,(C_6H_6 . NH_2) + 3\,(C_6H_6 . C_2NS_2)$, doch dürfte es Thiacetonin, nach folgender Gleichung entstanden sein :

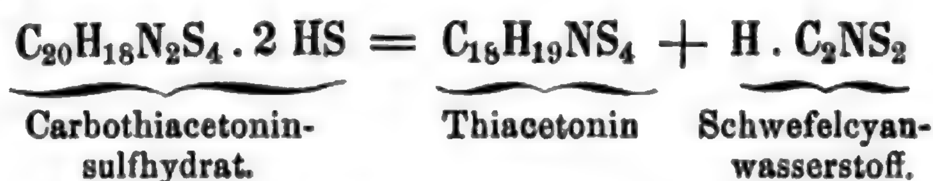


$$\underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4 . 2\,HS}_{\text{Carbothiacetonin-sulfhydrat.}} + 4\,HO = C_2O_4 + NH_4S . HS + \underbrace{C_{18}H_{19}NS_4}_{\text{Thiacetonin.}}$$

Enthält der Körper 16,84 pC. Stickstoff, wie Hlasiwetz angiebt, so ist diese Hypothese allerdings falsch. — 0,175 Grm. sollen 0,207 Grm. Platin gegeben haben. — Bezieht sich diese Angabe indefs auf Platinsalmiak, so ist die Uebereinstimmung der Analyse mit der Formel, die ich für das Thiacetonin angenommen habe, sehr annähernd :

		berechnet		gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	52,68	51,45
19 „	Wasserstoff	19	9,27	9,00
1 „	Stickstoff	14	6,83	7,42
4 „	Schwefel	64	31,22	32,13
		205	100,00	100,00.

Auch bei der trockenen Destillation trat ein weifser krystallinischer, bitter schmeckender Körper auf, der möglicher Weise mit dem eben erwähnten identisch war. Der Vorgang bei der trockenen Destillation könnte in folgender Spaltung bestehen :



$$C_{20}H_{18}N_2S_4 . 2\,HS = C_{18}H_{19}NS_4 + H . C_2NS_2$$

Aus dieser Gleichung geht zugleich hervor, dafs man das Carbothiacetoninsulfhydrat als schwefelcyanwasserstoffsaures Thiacetonin betrachten könnte; nur dürfte damit die Zusammensetzung der Platinverbindung nicht in Einklang zu bringen sein.

6. *Acetonsäure.*

Diese Säure entsteht auf gleiche Weise aus dem Aceton, wie die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl. Sie ist der Milchsäure homolog und unterscheidet sich von dieser nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff. Zu ihrer Darstellung habe ich Aceton mit wässeriger Blausäure und Salzsäure vermischt, und die Mischung, nachdem sie längere Zeit gestanden hatte, in einem passenden Apparat gekocht und im Wasserbade verdampft. Der bräunliche syrupförmige Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch und konnte durch Pressen zwischen Papier von einer braunen, sehr bitter schmeckenden Substanz gröfstentheils befreit werden. Die ausgeprefste

Masse bestand im Wesentlichen aus Salmiak und Acetonsäure, die durch Aether getrennt werden konnten. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren des erstarrten Rückstandes aus Wasser und aus Aether wurde die Acetonsäure rein erhalten.

Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer und röthet Lackmus. Von Wasser, Weingeist und Aether wird sie sehr leicht aufgenommen und schiefst aus diesen Lösungen beim Verdunsten in kleinen farblosen Prismen an, die gewöhnlich kreuzförmig verwachsen sind. Wie die Milchsäure, so verflüchtigt sich auch die Acetonsäure etwas mit Wasserdämpfen; bei einer Darstellung fand ich den Rand der Schale, in welcher die mit Salzsäure behandelte Mischung von Aceton und Blausäure abgedampft worden war, ganz mit zarten weifsen Nadeln bedeckt.

0,362 Grm. der im luftleeren Raume getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0,6105 Grm. Kohlensäure und 0,2503 Grm. Wasser; ihre Zusammensetzung mufs demzufolge durch die Formel $C_8H_8O_6 = HO, C_8H_7O_5$ ausgedrückt werden :

	berechnet		gefunden
8 Aeq. Kohlenstoff	48	46,15	46,00
8 „ Wasserstoff	8	7,70	7,68
6 „ Sauerstoff	48	46,15	46,32
	104	100,00	100,00.

Erhitzt man die Acetonsäure im Glasrohr, so schmilzt sie zu einer farblosen ölförmigen Flüssigkeit, die sich an der Glaswand in die Höhe zieht, ohne eigentlich zu sublimiren. Beim Erkalten erstarren die Tropfen krystallinisch und scheinen aus unveränderter Acetonsäure zu bestehen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sich der Geruch des Acetons. Concentrirte Schwefelsäure verändert die

Säure in der Kälte nicht, beim Erhitzen wird sie dagegen ohne Bräunung unter reichlicher Gasentwickelung zersetzt.

Die mit Ammoniak neutralisirte mäfsig verdünnte Lösung der Säure wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; aus der Mischung scheidet sich allmälig metallisches Silber in dunkeln Flocken ab.

Kocht man die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure acetonsaures Zinkoxyd, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Es mufs daher der Rückstand, sobald die siedende Lösung abfiltrirt worden ist, wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen werden. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das Zinksalz in mikroscopischen farblosen sechsseitigen dünnen Tafeln oder Prismen, ganz ähnlich dem milchsauren Zinkoxyd. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen; man nimmt dabei den Geruch von verbrennendem Weinstein wahr, der aber zugleich scharf und Thränen erregend ist, wie der des Acetons.

0,1837 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren zwischen 140 und 150° C. 0,0207 Grm. an Gewicht. Durch Verbrennen und Glühen des mit Salpetersäure befeuchteten Rückstandes wurden 0,049 Grm. Zinkoxyd erhalten.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $ZnO \cdot C_8H_7O_5 + 2\,aq.$:

	berechnet		gefunden
Zinkoxyd	40,5	26,39	26,67
Säure	95,0	61,88	62,06
Wasser	18,0	11,73	11,27
	153,5	100,00	100,00.

Das acetonsaure Zinkoxyd krystallisirt also mit demselben Wassergehalt, wie das aus der Fleischflüssigkeit erhaltene milchsaure Zinkoxyd.

Die Barytverbindung der Acetonsäure ist leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Ich erhielt sie durch Neutralisiren der freien Säure mit Barytwasser und Verdampfen zur Syrupconsistenz. Läfst man langsam erkalten, so erhält man kleine dünne Prismen mit scheinbar rhombischer Basis, die sich allmälig in einen Krystallbrei verwandeln. Beim raschen Erkalten erstarrt die syrupdicke Lösung zu einer atlasglänzenden langfaserigen Krystallmasse.

Der Krystallwassergehalt wurde nicht bestimmt, und das Salz für die Analyse zum Theil im luftleeren Raum, zum Theil bei 110° getrocknet. In beiden Fällen verlor es bei 180° kaum merklich an Gewicht. Stark erhitzt zersetzte es sich unter Entwickelung ähnlich riechender Dämpfe, wie das Zinksalz.

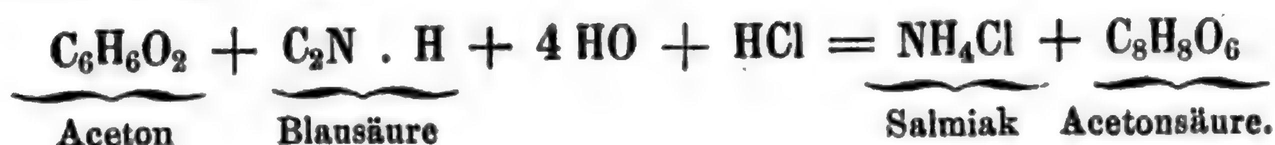
0,3543 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,198 Grm. kohlensauren Baryt.

0,2443 Grm. gaben 0,159 Grm. schwefelsauren Baryt.

Da das Salz wegen seiner leichten Löslichkeit nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, so darf die Uebereinstimmung der Analysen mit der Formel $BaO . C_8H_7O_5$ als genügend angesehen werden :

	berechnet		gefunden	
Baryt	76,5	44,61	43,40	42,74
Säure	95	55,39		
	171,5	100,00.		

Die Bildung der Acetonsäure ergiebt sich aus folgender Gleichung :

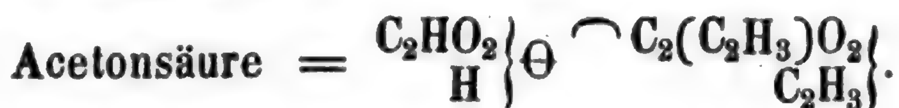


$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + \underbrace{C_2N\ .\ H}_{\text{Blausäure}} + 4\,HO + HCl = \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak}} + \underbrace{C_8H_8O_6}_{\text{Acetonsäure.}}$$

Fassen wir den Bildungsvorgang näher in's Auge, so haben wir zunächst zu beachten, dafs die Blausäure das Nitril der Ameisensäure ist, und dafs sie demgemäfs bei der

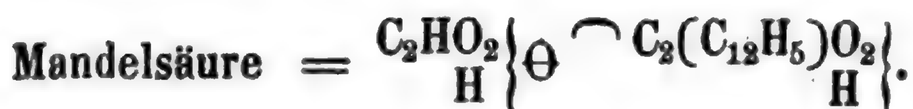
Behandlung mit starken Säuren oder Basen unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt. Kocht man also eine Mischung von Aceton, Blausäure, Salzsäure und Wasser, so zersetzen sich zunächst die drei letzten Substanzen unter Bildung von Salmiak und Ameisensäure, und indem diese Säure im Entstehungsmoment mit dem Aceton in Berührung kommt, vereinigen sich beide zu Acetonsäure.

Die Acetonsäure ist eine gepaarte Ameisensäure, sie leitet sich von dem combinirten Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ab, und sie erhält somit folgende rationelle Formel :



$$\text{Acetonsäure} = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}.$$

Die erste gepaarte Ameisensäure, welche wir kennen lernten, war die Mandelsäure, die von W i n k l e r entdeckt und von L i e b i g analysirt und näher untersucht wurde. Die Ameisensäure ist darin gepaart mit dem Aldehyd der Benzoësäure :



$$\text{Mandelsäure} = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}.$$

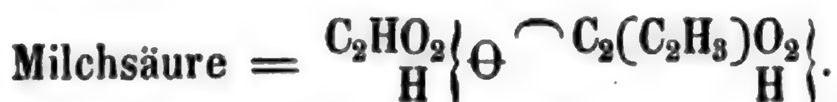
Behandelt man die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln, so wird das Bittermandelöl in Freiheit gesetzt, während die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Schon L i e b i g *) machte auf die grofse theoretische Bedeutung dieser Säure aufmerksam, indem sowohl durch ihre Bildung, wie durch ihre Zersetzung ein genügender Beweis für wirkliche Paarung geliefert wurde.

In der Mandelsäure haben wir die erste mit einem Aldehyd gepaarte Ameisensäure kennen gelernt; die Acetonsäure liefert das erste Beispiel, dafs auch die Ketone als Paarlinge der Ameisensäure auftreten können.

---

*) Diese Annalen XVIII, 322.

Die Milchsäure schliefst sich den genannten Säuren nahe an; sie unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Acetonsäure nur durch C_2H_2, die sie weniger enthält. Bei der Oxydation zerfällt sie, entsprechend der Mandelsäure, in Aldehyd, Kohlensäure und Wasser, und da wir sie, von dem Aldehyd der Essigsäure ausgehend, auch künstlich aufbauen können, so ist es klar, dafs wir sie als eine Ameisensäure anzusehen haben, die mit Essigsäure-Aldehyd gepaart ist :



Vergleichen wir diese Formel mit der der Acetonsäure, so fällt der nahe Zusammenhang beider Säuren sogleich in die Augen, und wir sehen daraus zugleich, dafs die Acetonsäure eine einbasische, die Milchsäure aber eine zweibasische Säure sein mufs, da sie zwei durch basenbildende Metalle vertretbare Wasserstoffmolecule enthält. In der That haben auch Engelhardt und Maddrell*) Verbindungen der Milchsäure mit Kupferoxyd und Zinnoxydul dargestellt, die sie als basische Salze beschrieben; in beiden Fällen wurde mehr Kupfer und Zinn und weniger Wasserstoff erhalten, als den aufgestellten Formeln entspricht, und es werden daher folgende Formeln für die genannten Salze wahrscheinlich :

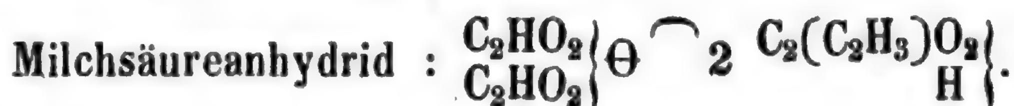
In neuerer Zeit hat auch Brüning**) die angegebene Zusammensetzung des Zinnsalzes durch Analysen bestätigt; nur geht er von der Ansicht aus, dafs die Milchsäure 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte und dafs sie mithin eine vierbasische Säure sei. Aber alle Gründe, die man für die Ver-

*) Diese Annalen LXIII, 93 u. 97.

**) Ebendaselbst CIV, 191.

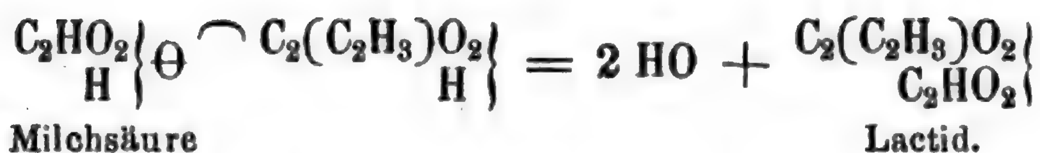
doppelung der Formel angeführt hat, scheinen mir durchaus keine Beweiskraft zu haben. Saure Salze und selbst Doppelsalze bildet auch die Essigsäure; eine Lactaminsäure ist niemals dargestellt worden, sie existirt nur in den Lehrbüchern; einen sauren Aether der Milchsäure darzustellen, welcher auf 12 Aeq. Kohlenstoff der Säure 1 Aeq. Aethyl enthält, versuchte Strecker vergebens, und die Dampfdichte des gewöhnlichen milchsauren Aethers führte zu der von mir angenommenen Formel. Es ist darin das Wasserstoffmolecul der Ameisensäure gegen Aethyl ausgewechselt. Sollte es gelingen, auch den Wasserstoff des Aldehyds gegen Aethyl zu vertauschen, so würde damit eine neue Säure, eine Aethylmilchsäure entstehen, die sich der Acetonsäure, die man auch Methylmilchsäure nennen könnte, auf's Genaueste anschlösse.

Dafs die Milchsäure zwei Anhydride liefert, das Milchsäureanhydrid und das Lactid, ist in der obigen Formel begründet. Dafs daraus das erste Anhydrid, das den Anhydriden der gewöhnlichen einbasischen Säuren entspricht, schon durch blofses gelindes Erhitzen entsteht, ist nichts weiter als eine Eigenthümlichkeit der Säure, die bei der gepaarten Natur derselben kaum auffallen kann. — Wir haben daher das Milchsäureanhydrid anzusehen als Ameisensäureanhydrid, das mit 2 Aeq. Aldehyd, oder auch wohl mit einer polymeren Modification desselben gepaart ist :



Milchsäureanhydrid : $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}\Theta \frown 2\ \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$.

Wird die Milchsäure auf 250⁰ erhitzt, so verliert sie, wie die meisten zweibasischen Säuren, 2 Aeq. Wasser, und man erhält das Lactid, das aber den gewöhnlichen Anhydriden nicht mehr entsprechend zusammengesetzt sein kann, weil der austretende Wasserstoff gleichzeitig von einem Aldehyd und einer Säure herrührt :

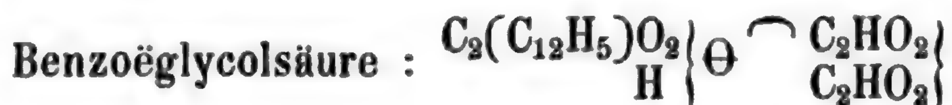


$$\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} = 2\,HO + \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}$$

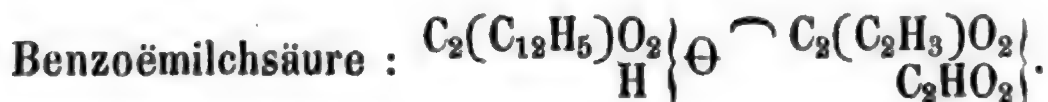
Milchsäure Lactid.

Das Lactid ist also Acetyl-Formyl; man könnte es ein Aciketon nennen, denn es hat die Zusammensetzung des Acetons, in welchem das Alkoholradical (das Methyl) durch ein Säureradical (durch Formyl) vertreten ist.

Wie die Ketone, so können auch solche Aciketone die Paarlinge für einatomige Säuren bilden. Eine derartige gepaarte Säure ist die Benzoëmilchsäure, die Strecker durch Erhitzen einer Mischung von Benzoësäure (Phenylameisensäure) mit Milchsäure auf etwa 200° dargestellt hat. Auch die aus der Hippursäure erhaltene Benzoëglycolsäure gehört hierher, es ist darin die Benzoësäure mit Diformyl*) gepaart.



Benzoëglycolsäure : $\left.\begin{matrix} C_2(C_{12}H_5)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}$



Benzoëmilchsäure : $\left.\begin{matrix} C_2(C_{12}H_5)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}$.

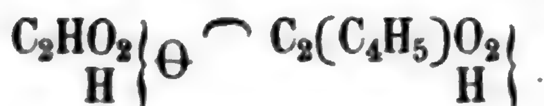
Somit kennen wir drei Gruppen von Körpern, welche als Paarlinge der Ameisensäure und ihrer Substitutionsproducte (Essigsäure, Benzoësäure u. s. w.) auftreten können: die Aldehyde, die Ketone und die Aciketone. Ob auch die den Aldehyden zur Seite stehenden Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale (Methylwasserstoff, Phenylwasserstoff u. s. w.) oder die Verbindungen der Alkoholradicale

*) Ob das von Dessaignes (diese Annalen LXXXIX, 342) durch Erhitzen von Tartronsäure erhaltene Glycolid identisch ist mit dem Diformyl, ist sehr zweifelhaft, da bei Beachtung der Eigenschaften des Lactids kaum angenommen werden kann, dafs eine Verbindung, welche diesem homolog und ärmer an Kohlenstoff ist, in Wasser unlöslich sein sollte. Vielleicht haben wir das von Debus (diese Annal. CII, 20) entdeckte Glyoxal, das sich auch in seinen Eigenschaften den Aldehyden anschliefst, als Diformyl zu betrachten, und Dessaignes' Glycolid könnte dann eine polymere Modification desselben sein.

unter einander (Dimethyl, Diäthyl u. s. w.) sich mit den Ameisensäuren paaren können, mufs noch untersucht werden. Für jetzt darf man annehmen, dafs alle organischen Säuren, welche 6 Aeq., und ein Theil von denen, welche 8 Aeq. Sauerstoff enthalten, zu den gepaarten Säuren gezählt werden müssen.

Es entsteht nun noch die Frage, worauf die Verschiedenheit der gewöhnlichen Milchsäure und der Fleischmilchsäure beruht. Beide Säuren haben dieselbe procentische Zusammensetzung und sind sich in ihren Eigenschaften ganz ähnlich; nur weichen die Salze beider Säuren nicht nur in ihrer Löslichkeit, sondern auch hinsichtlich des Krystallwassergehalts sehr wesentlich von einander ab. — Das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure enthält 5, das Zinksalz 3 Aeq. Wasser, während wir im Kalksalz der Fleischmilchsäure nur 4, im Zinksalz 2 Aeq. Wasser finden. — Offenbar mufs die atomistische Gruppirung in der gewöhnlichen Milchsäure eine andere sein, wie in der Fleischmilchsäure.

Jedem Keton steht nun ein Aldehyd von gleicher Zusammensetzung zur Seite, und da, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, beide Körpergruppen als Paarlinge der Ameisensäure auftreten können, so müssen auch zwei isomere Reihen von gepaarten Ameisensäuren existiren. Es mufs z. B. der Acetonsäure eine mit dem Propylaldehyd gepaarte Ameisensäure von gleicher Zusammensetzung zur Seite stehen :


Propionylameisensäure

Acetonsäure.

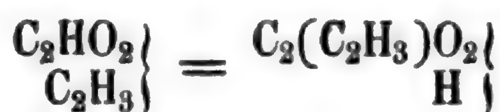
Milchsäure und Fleischmilchsäure stehen genau in demselben Verhältnifs zu einander :

Milchsäure

Fleischmilchsäure.

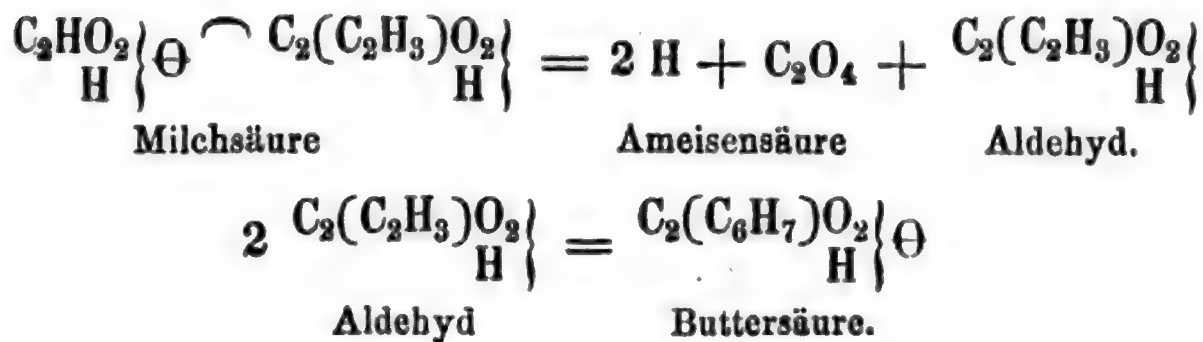
In der einen finden wir den Aldehyd der Essigsäure, in der anderen das Methylketon der Ameisensäure als Paarling. Acetonsaures Zinkoxyd und fleischmilchsaures Zinkoxyd zeigen auch denselben Krystallwassergehalt.

In neuerer Zeit ist es Strecker *) gelungen, die Fleischmilchsäure durch Erhitzen auf 130 bis 140° in gewöhnliche Milchsäure zu verwandeln; es wird dadurch das Anhydrid der letzteren Säure gebildet. Diese Umwandlung spricht keineswegs gegen die Richtigkeit meiner Ansicht. Bei der Erhitzung tritt eine Verschiebung zwischen den Elementgruppen des Methyl-Formyls ein, das Methyl tritt an die Stelle des Wasserstoffs im Formyl, wodurch das Acetylradical gebildet wird, das mit dem aus dem Radical getretenen Wasserstoff zu Acetylaldehyd verbunden bleibt :



$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Für derartige Vorgänge haben wir bereits Beispiele. Aus einer anderen Zersetzung der Milchsäure selbst sehen wir deutlich, dafs in solcher Weise durch blofse Verschiebung oder Vereinigung von Elementgruppen Säureradicale von höherem Aequivalentgewicht entstehen können. Unterwirft man Milchsäure mit Käseferment der Gährung, so wird die Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff zerstört, und der in Freiheit gesetzte Aldehyd wird unter dem gleichen Einflufs in Buttersäure verwandelt :



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{2\,H + C_2O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldehyd.}}$$

$$\underbrace{2\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_6H_7)O_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Buttersäure.}}$$

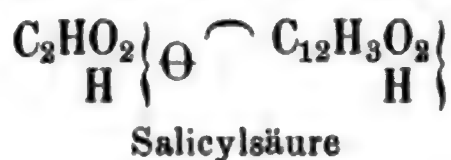
---

*) Diese Annalen CV, 313.

Solche Vorgänge finden sich gar nicht einmal selten, wenn wir sie auch in manchen Fällen noch nicht gehörig formuliren können. Es gehört dahin z. B. die Umwandlung der Hydramide in gleich zusammengesetzte Basen durch bloſses Erhitzen. Werden Hydrobenzamid oder Nitrohydrobenzamid auf 130 bis 140° erhitzt, so erhält man das gleich zusammengesetzte Amarin oder Nitroamarin, die sich ebenfalls durch Einwirkung der Alkalien auf jene Hydramide darstellen lassen.

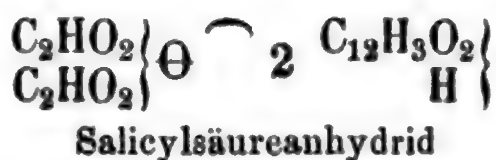
Die von mir ausgesprochene Ansicht über die Constitution der beiden Milchsäuren läſst sich übrigens noch weiter prüfen. Die gewöhnliche Milchsäure ist eine zweibasische Säure, während die Fleischmilchsäure einbasisch sein muſs; die letztere kann mithin mit Kupferoxyd und Zinnoxydul keine Salze von der oben angeführten Zusammensetzung liefern. Sollte es daher gelingen, solche Salze mit 2 Aeq. Basis daraus darzustellen, und wird gleichzeitig nachgewiesen, daſs darin die Fleischmilchsäure noch unverändert enthalten ist, so ergiebt sich daraus die Unrichtigkeit meiner Ansicht.

Von allen bekannten Säuren ist gegenwärtig die Salicylsäure die einzige, von der man zwei Anhydride, das Salicylsäureanhydrid und das Salicylid, dargestellt hat; das erste entspricht dem Milchsäureanhydrid, das letzte dem Lactid. Ich betrachte daher die Salicylsäure ebenfalls als eine gepaarte Ameisensäure; der Paarling darin ist das Phenylal, der Aldehyd des Phenylalkohols :



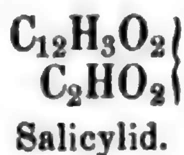
$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Salicylsäure



$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}\Theta \frown 2\ \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Salicylsäureanhydrid



$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}$$

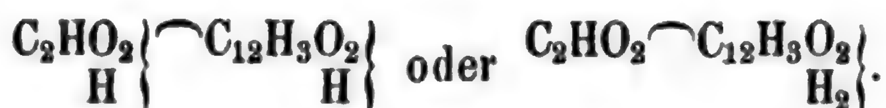
Salicylid.

Die aufgestellte Formel zeigt, daſs die Salicylsäure, wie schon **Piria** gefunden hat, eine zweibasische Säure sein muſs. Da aber die Aldehyde die Basen nicht zu neutralisiren

vermögen, so können nur die Salze mit 1 Aeq. Base neutral reagiren, was in der That auch der Fall ist. Früher bezeichnete man daher diese Salze als neutrale, und es dürfte der Aether wegen vielleicht zweckmäfsig sein, damit fortzufahren. Das Gaultheriaöl hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$, und es kann dieser Formel entsprechend noch 1 Aeq. Base aufnehmen und damit alkalisch reagirende Salze (gaultheriasaure Salze) bilden. Führt man ein zweites Aequivalent Methyl in das Gaultheriaöl ein, so wird der Paarling in ein Keton verwandelt, von dem nicht anzunehmen ist, dafs er von Alkalien unter Bildung von Methylalkohol zerlegt wird; jedenfalls würde diese Zersetzung nur schwierig und unvollkommen vor sich gehen. Die aus diesem zweiten Aether abgeschiedene Säure müfste daher die Formel : $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ haben, was mit der Zusammensetzung der Anissäure übereinstimmt, und diese Säure würde dann in demselben Verhältnifs zur Salicylsäure stehen, wie die Acetonsäure zur Milchsäure.

Die gegenwärtig für die Salicylsäure angenommene Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ist ganz unhaltbar, schon defshalb, weil unter Voraussetzung der Richtigkeit derselben die Sulfosalicylsäure eine dreibasische Säure sein müfste, während der Versuch gezeigt hat, dafs sie nur 2 Aeq. Base aufnehmen kann. Eben so wenig stimmt jene Formel mit der des Salicylwasserstoffs überein, der doch ohne alle Frage als der Aldehyd der Salicylsäure angesehen werden mufs. — Man hat sich zu helfen gesucht so gut es ging; in neueren Lehrbüchern finden wir das Radical der Salicylsäure $= C_{14}H_4O_2$, das des Salicylwasserstoffs $= C_{14}H_5O_4$ angenommen, und aller Zusammenhang zwischen diesen so innig verbundenen Körpern ist damit aufgehoben.

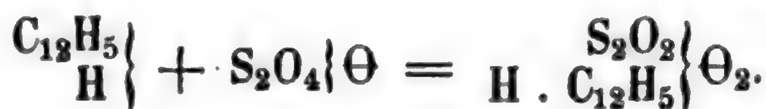
Nimmt man die von mir vorgeschlagene Formel für die Salicylsäure an, so ist der Salicylwasserstoff ein Doppelaldehyd :



$$\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \frown \left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \frown C_{12}H_3O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}.$$

Er nimmt in der Regel nur 1 Aeq. Base auf, da der darin vorhandene Formylaldehyd hinsichtlich der sauren Eigenschaften nur dem Acetylaldehyd ungefähr gleichstehen kann, während der Phenylaldehyd, der von einem Alkohol abstammt, dessen saure Eigenschaften weit stärker hervortreten, wie die irgend eines anderen Alkohols, auch in seinem Vereinigungsstreben alle übrigen Aldehyde übertreffen mufs. — Der Salicylwasserstoff kann übrigens auch beide Wasserstoffäquivalente gegen gewisse basische Radicale austauschen; eine solche Verbindung ist ohne Zweifel der Bleiniederschlag $\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \frown C_{12}H_3O_2 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\}$ + aq., der durch Fällung des Salicylwasserstoffs mit basischem Bleiacetat erhalten wird.

Was die Sulfosalicylsäure ($C_{14}H_6S_2O_{12}$) anbetrifft, so wird ihre Bildung und Constitution am besten einzusehen sein, wenn wir von der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phenylwasserstoff ausgehen. Das Schwefelsäureanhydrid zersetzt sich leicht, schon beim Erhitzen, unter Bildung von schwefliger Säure. Das Radical Sulfuryl S_2O_4 wird dabei zerstört und das Radical Sulfyl S_2O_2 gebildet. — Derselbe Vorgang findet statt, wenn das Anhydrid auf Phenylwasserstoff einwirkt; es entsteht die Sulfobenzolsäure ($C_{12}H_6S_2O_6$), die wir als phenylschweflige Säure zu betrachten haben :



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + S_2O_4\}\Theta = H \,.\, \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

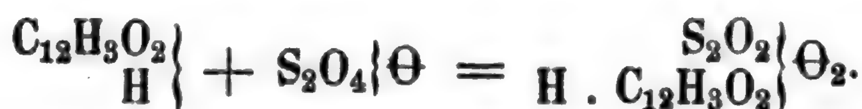
Diese Säure schliefst sich der Phenylschwefelsäure ($C_{12}H_6S_2O_8$), die man durch Einwirkung der Schwefelsäure

auf Phenylalkohol erhält, aufs Genaueste an. Beide enthalten dasselbe Alkoholradical; die Phenylschwefelsäure ist ein saurer Aether der Schwefelsäure, die andere ein saurer Aether der schwefligen Säure :

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \,.\, C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} \Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H \,.\, C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} \Theta_2$$

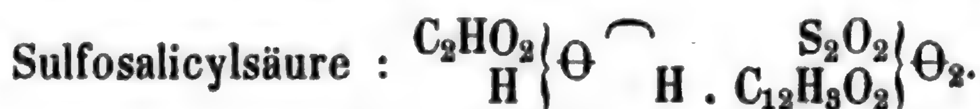
Phenylschwefelsäure — phenylschweflige Säure.

Aus allen Beobachtungen, die man bisher gemacht hat, geht nun deutlich hervor, dafs in der Verbindungsweise der Alkoholradicale und der Säureradicale die gröfste Uebereinstimmung vorhanden ist. Wirkt also Schwefelsäureanhydrid auf den mit der Ameisensäure gepaarten Aldehyd des Phenylalkohols in der Salicylsäure ein, so mufs phenylalschweflige Säure entstehen :



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + S_2O_4\}\Theta = \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H \,.\, C_{12}H_3O_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 .$$

Diese wird aber nicht in Freiheit gesetzt, sondern sie bleibt mit der Ameisensäure gepaart, und es entsteht somit die



$$\text{Sulfosalicylsäure :} \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H \,.\, C_{12}H_3O_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 .$$

Die Formel zeigt, dafs diese Säure zwei durch basische Radicale vertretbare Wasserstoffäquivalente enthält, und es geht daraus hervor, dafs die Sulfosalicylsäure nur eine zweibasische Säure sein kann, was sich mit der bisher angenommenen Formel für die Salicylsäure nicht erklären liefs.

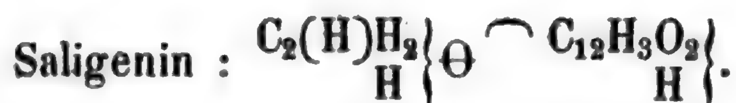
Ich halte es für überflüssig, noch weiter auf die Constitution der Salicylderivate einzugehen; nur das Amid der Salicylsäure mag hier noch kurz berührt werden. — Schon Löwig hat den sauren Character desselben beobachtet, und gab ihm daher den Namen Spiroylamidsäure, der später in Salicylaminsäure umgewandelt wurde. Nach meiner Ansicht ist diese schwache Säure eine vom combinirten Typus

$NH_3 \frown \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableitbare gepaarte Verbindung, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden mufs :

$$\text{Salicylaminsäure} : \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}.$$

Wir finden hier das Phenylal gepaart mit Formylamin. Die Salze, welche die Salicylaminsäure bildet, müssen dieser Formel gemäfs alkalisch reagiren, da nur der Wasserstoff des vorhandenen Aldehyds gegen basische Radicale ausgewechselt wird. Um dieses zu prüfen habe ich das Barytsalz durch Kochen von Salicylaminsäure mit kohlensaurem Baryt dargestellt; die Lösung reagirte in der That stark alkalisch.

Sind wir nach dem Mitgetheilten berechtigt, die Salicylsäure als eine gepaarte Ameisensäure anzusehen, so müssen wir auch den Alkohol dieser Säure, das Saligenin, zu den gepaarten Verbindungen zählen. Wir können es betrachten als Holzgeist, der mit Phenylal gepaart ist :



$$\text{Saligenin} : \left.\begin{matrix}C_2(H)H_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}.$$

Sollte sich auch die oben angedeutete Zusammensetzung der Anissäure bestätigen, so würde der Anisalkohol dieselbe Constitution besitzen, wie das Saligenin; der Aldehyd würde in diesem Falle durch ein Keton, das Phenylal durch Methylphenylal vertreten sein.

Bemerkungen zu Bunsen's Photometer;

von *C. Bohn.*

(Hierzu Fig. 6 auf Tafel I.)

Der sinnreiche Gedanke, welcher dem Photometer von Bunsen zu Grunde liegt, und die gröfsere Genauigkeit, welche mit diesem Mefsinstrument erreicht werden kann, haben dem neuen Photometer rasch den Weg gebahnt. Der Erfinder, dem die Wissenschaft und die Technik der Apparate schon so viele Bereicherungen verdanken, hat sich begnügt, die Idee anzugeben und deren Brauchbarkeit darzuthun, — eine eingehende Besprechung des Instrumentes hat er nicht veröffentlicht, — es ist von seinem Laboratorium aus bekannt geworden.

Bekanntlich gründet sich das neue Photometer auf die Thatsache, dafs befettetes Papier das Licht in beträchtlich gröfseren Mengen hindurchläfst, als nicht befettetes, und dafs umgekehrt das Licht an befetteten Stellen in beträchtlich geringerer Menge reflectirt wird, als vom reinen Papier. Ein Papierschirm mit einem Stearinfleck erscheint daher im durchgelassenen Lichte an der befetteten Stelle heller, als an den übrigen, während bei directer Beleuchtung die reinen Stellen heller erscheinen.

Würde alles Licht, welches auf den Schirm fällt, nur in zwei Theile zerlegt — einen Theil, der reflectirt, und einen, der durchgelassen wird —, so würde, bei gleich starker Beleuchtung der entgegengesetzten Seiten des Schirmes, dieser seiner ganzen Ausdehnung nach nothwendig von derselben Helligkeit erscheinen, — der Stearinfleck würde verschwinden. Denn bezeichnet α einen Bruch, der ausdrückt, welch'

ein Antheil des auffallenden Lichtes von reinem Papier reflectirt wird, und β einen Bruch, der angiebt, welch' einen Antheil des auffallenden Lichtes das Papier hindurchläfst, so ist, nach der gemachten Voraussetzung der Zerlegung des Lichtes in nur zwei Theile, immer $\alpha + \beta = 1$. Bezeichnet J die Intensität des Lichtes, mit welchem jeder Punkt der einen Seite des Schirmes direct beleuchtet wird, so drückt α J die Intensität des zurückgeworfenen und β J des durchgelassenen Lichtes aus. Wird die andere Seite des Schirmes mit gleich intensivem Lichte beleuchtet, so wird auch dort (angenommen das Papier sei auf beiden Seiten gleich) an allen Punkten Licht von der Intensität α J zurückgeworfen und Licht von der Intensität β J durchgelassen. Jeder Punkt des Schirmes wird also gleichzeitig im reflectirten und im durchgelassenen Lichte gesehen und erscheint in der totalen Helligkeit $\alpha J + \beta J = (\alpha + \beta) J = J$.

An den benachbarten, mit Stearin getränkten Stellen des Papieres ist diefs nicht anders als an dem reinen Papier, denn wenn auch die Reflexions- und Durchlassungscoëfficienten α' und β' für befettetes Papier andere Werthe besitzen als für reines, so ist doch immer, nach der gemachten Annahme, $\alpha' + \beta' = 1$ und die Helligkeit eines jeden Punktes der befetteten Stelle ist $\alpha' J + \beta' J = (\alpha' + \beta') J = J$, d. h. gerade so grofs wie die eines Punktes des reinen Papiers. Ist die aufgestellte Hypothese richtig, so kann der Stearinfleck nicht mehr von dem reinen Papier unterschieden werden, er mufs verschwinden, sobald der Schirm auf beiden Seiten von gleich hellem Licht getroffen wird.

So naheliegend die gemachte Annahme ist, so ist sie doch nicht zulässig, sie wird durch den Versuch widerlegt. Die Beobachtung zeigt, dafs der Fleck nicht verschwindet, wenn der Schirm genau in die Mitte zwischen zwei Lichtquellen gleicher Intensität gebracht wird. — Diefs deutet

sofort an, dafs das Licht nicht in nur zwei Theile zerlegt wird; — es zerlegt sich in *drei* und der dritte Antheil wird absorbirt. Diese Annahme hat nichts Befremdendes, da bekanntlich selbst die durchsichtigsten Körper Licht absorbiren.

Es sollen die Brüche α, β, γ ausdrücken, welche Antheile des auffallenden Lichtes vom reinen Papier zurückgeworfen, durchgelassen und absorbirt werden. Dann ist immer :

$$\alpha + \beta + \gamma = 1.$$

Für die befetteten Stellen des Papiers haben die Coëfficienten der Zurückwerfung, Durchlassung und Absorption des Lichtes andere Werthe; — sie seien α', β', γ'. Immer aber ist :

$$\alpha' + \beta' + \gamma' = 1.$$

Wird jeder Punkt der einen, z. B. der rechten Seite des Schirmes, von Licht, dessen Intensität J ist, getroffen, so geht von jedem Punkte der rechten Seite der reinen Papierfläche Licht von der Intensität α J zurück und von jedem rechts gelegenen Punkte der befetteten Stelle Licht von der Intensität α' J. Fällt auf der linken Seite des Schirmes überall Licht von der Intensität J' auf, so kommt zu dem Lichte, welches von den Punkten der rechten Seite ausgeht, noch durchgelassenes Licht, und zwar von der Helligkeit β J' für die Punkte der reinen, und von der Helligkeit β' J' für die Punkte der befetteten Stellen. Es erscheinen sonach die ersteren in der Totalhelligkeit $\alpha J + \beta J'$ und die letzteren in der Helligkeit $\alpha' J + \beta' J'$. Soll die Erkennbarkeit des Stearinflecks verschwinden, so mufs die Helligkeit eines Punktes desselben gleich sein der Helligkeit eines Punktes des reinen Papiers, — oder es mufs sein :

$$\alpha J + \beta J' = \alpha' J + \beta' J'.$$

Woraus folgt

$$J (\alpha - \alpha') = J' (\beta' - \beta)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichungen :

$$\alpha + \beta + \gamma = \alpha' + \beta' + \gamma' = 1$$

$$J = J' \left(1 + \frac{\gamma - \gamma'}{\alpha - \alpha'}\right).$$

Man sieht, dafs wenn für den Fall des Verschwindens des Flecks die Lichtintensität auf beiden Seiten des Schirmes gleich wäre, d. h. $J = J'$, alsdann auch $\gamma = \gamma'$ oder der Absorptionscoëfficient des reinen, gleich jenem des befetteten Papiers sein müfste. Der Versuch zeigt, dafs der Stearinfleck nicht verschwindet für $J = J'$, er zeigt ferner, dafs derselbe auf der rechten Seite (jener, die in jedem Punkte direct Licht von der Intensität J empfängt) nur dann verschwindet, wenn $J' > J$. (Bei der im Versuche angewendeten Papiersorte und Befettung mit Stearin ergab sich J' etwa zu $^{12}/_{9}$ J.) Da nun die befettete Stelle, wie der erste Anblick lehrt, weniger Licht reflectirt, als die reinen Stellen, mit anderen Worten $\alpha' < \alpha$ ist, so ist der Nenner des Bruches in der vorstehenden Gleichung positiv. Da der Ausdruck in der Klammer gröfser als 1 sein mufs, so mufs auch der Zähler jenes Bruches positiv sein, oder $\gamma' < \gamma$, d. h. an der befetteten Stelle ist die Lichtabsorption geringer als an den reinen Stellen.

Aus dem Vorangegangenen kann gefolgert werden :

dafs der Stearinfleck niemals auf beiden Seiten des Papiers zugleich *verschwinden kann.*

Denn das Verschwinden des Flecks auf der rechten Seite verlangt, dafs die linke stärker beleuchtet sei, als die rechte, während das Verschwinden des Flecks auf der linken Seite nur dann eintreten kann, wenn im Gegentheil die rechte Seite intensiver beleuchtet ist, als die linke.

Aus $\alpha + \beta + \gamma = \alpha' + \beta' + \gamma'$ und $\alpha' < \alpha$, $\gamma' < \gamma$ folgt noch unmittelbar $\beta' > \beta$.

Die angestellten Betrachtungen setzen stillschweigend voraus, dafs die Bestrahlung durch paralleles und senkrecht zur Schirmfläche auffallendes Licht erfolge, dafs das Auge des Beobachters ebenso senkrecht der Schirmfläche gegenüber stehe, dafs endlich das Papier auf beiden Seiten gleiches Reflexionsvermögen besitze. Genau sind diese Bedingungen im Versuche nicht zu erfüllen. Im Uebrigen ist leicht einzusehen, wie bei einer Messung zu verfahren wäre. In einem dunkeln Zimmer müfste man den Schirm auf der einen Seite durch irgend ein constantes Licht, das in constanter Entfernung vom Schirme bleibt, beleuchten und müfste von der anderen Seite die zu vergleichenden Lichtquellen, eine nach der anderen, in jene Entfernungen bringen, für welche der Stearinfleck in der Mitte des Schirmes nicht mehr zu unterscheiden ist. Die leuchtenden Körper und das Auge sind dabei senkrecht der Mitte des Schirmes gegenüber zu stellen. Zweckmäfsig wird es sein, durch eine Röhre oder durch die hohle Hand zu sehen, um das directe Licht abzuhalten. Die Quadrate der Entfernungen der Lichtquellen von dem Schirme würden bekanntlich das Verhältnifs der Lichtstärken angeben.

Weit bequemer und exacter wird die photometrische Messung, wenn man passend geordnete Spiegel mit dem Papierschirm verbindet und die Beobachtung an den Spiegelbildern ausführt.*) Die nach einer Photographie des be-

*) Solche Spiegel-Photometer sind längst im Gebrauch, ohne dafs bekannt ist, durch wen diese Abänderung des Bunsen'schen Photometers eingeführt wurde. Die Spiegel sind unter einem Winkel von ungefähr 120° verbunden. Die Bildflächen fallen hiernach nicht in eine Ebene, wie bei rechtwinkelig gegen einander stehenden Spiegeln. Die kleine Modification, die Spiegel unter rechtem Winkel zu verbinden, gewährt mehrere namhafte Vortheile. Es hat keine Schwierigkeit, das Auge in eine Richtung zu bringen, welche genau senkrecht zu einer beliebigen Stelle der

nutzten Apparates verfertigte Abbildung in Fig. 6 wird mit einem Blicke die Einrichtung erläutern. Zwischen zwei rechtwinkeligverbundenen Spiegeln a und b ist der Papierschirm an einem Metallrähmchen unter 45° gegen jeden der Spiegel befestigt; — die beiden Bilder desselben liegen also in *einer* Ebene. In der verlängerten Richtung des Spiegels a, in beliebiger, aber unveränderlicher Entfernung (30 Centimeter) ist ein möglichst constantes Licht (Wachs- oder Stearin-Kerze, — die den Verträgen mit Gasfabriken zu Grunde liegende Normalkerze) befestigt und in der Ebene des linken Spiegels b, in gleicher Höhe mit der Flamme des Normallichtes, ist am Ende eines um die Rolle c geschlungenen Mafsbandes der auf seine Intensität zu prüfende leuchtende Körper angebracht. Direct auf die Spiegel darf kein Licht fallen, sie sollen nur tangirt werden. Diefs ist erreicht, wenn der Schatten der sehr wenig vorstehenden Haken d, d, welche die Spiegel in ihrer Lage festhalten, genau auf die Durchschnittslinie der Spiegel fällt, wenn kein scharf begrenzter hellerer Lichtstreif von den Spiegeln reflectirt und eben so wenig ein Schatten der Spiegel auf dem Schirme wahrgenommen wird. Der Papierschirm tritt hinlänglich vor, um ein directes Bestrahlen jenes Spiegels unmöglich zu machen, der senkrecht auf die Linie vom Lichte zur Durchschnittslinie der Spiegelebenen gerichtet ist. Der Stearinfleck

---

Bildfläche ist, und die zu vergleichenden Lichter können leicht so aufgestellt werden, dafs das Licht tangirend zu den Spiegeln wird, keiner derselben direct von Licht getroffen wird. Wer diese älteren Spiegel-Photometer geprüft hat, weifs, dafs mit denselben keine brauchbaren Resultate zu erzielen sind. Es wird sich aber zeigen, dafs unter Anwendung rechtwinkelig verbundener Spiegel und unter Berücksichtigung einiger, im Texte bezeichneter Punkte eine Schärfe der Messung erreicht werden kann, die zwei Procent der zu messenden Gröfse sicher erkennen läfst.

ist auf dem Schirme möglichst nahe an der Durchschnittslinie der Spiegelebenen angebracht, seine zwei Bilder liegen defshalb sehr nahe beisammen. Stellt sich der Beobachter so, dafs er genau auf die hohe Kante des Schirmes sieht, so läfst eine sehr geringe Verrückung des Auges aus der angegebenen Stellung nach links den links gespiegelten und eine eben solche Verrückung des Auges nach rechts den rechts gespiegelten Fleck genau senkrecht gegen die gemeinschaftliche Bildebene erblicken. Die Helligkeit der Bilder hängt, unter sonst gleichen Umständen, lediglich von der Beschaffenheit der Spiegel ab. Hier leisten die mit Silber belegten Spiegel des Herrn v. Liebig, wie in allen Fällen der Anwendung von Spiegeln zu optischen Instrumenten, vortreffliche Dienste, die sofort einleuchtend sind, wenn man sich an die Messungen des Herrn v. Steinheil erinnert, nach welchen die Liebig'schen Silberspiegel 92 pC., die besten Quecksilberspiegel aber nur 56 pC. des auffallenden Lichtes zurückgeben. Es ist diefs besonders hervorzuheben, weil die Empfindlichkeit des Apparates wesentlich unter Anwendung der Silberspiegel erhöht wird. — Die beiden Spiegel sind aus einem Stücke geschnitten.

Es ist leicht einzusehen, dafs bei gleicher Beleuchtung der beiden Seiten des Schirmes der Fleck weder aus dem Bilde im einen, noch aus dem Bilde im anderen Spiegel verschwinden kann. Es geht diefs aus Betrachtungen hervor, die den früher angestellten für einen Schirm ohne Spiegel ähnlich sind. Nur ist der Fall in so fern zusammengesetzter, als das von dem Schirme nach den Spiegeln gelangende Licht dort zurückgeworfen wird, den Schirm von neuem beleuchtet und theils durch Reflexion an dem Papier, theils durch Durchdringung desselben abermals zu den Spiegeln gelangt. Es erfährt an diesen neue Reflexionen und macht unendlich oft auf verschiedene Arten den Weg zwischen

den zwei Spiegeln. Hierdurch wird eine Modification in der Helligkeit des Schirmes hervorgebracht, — sie wird beträchtlich vermehrt.

Die leuchtenden Körper seien in der oben näher angegebenen Weise aufgestellt; J bezeichne die Intensität des Lichtes, welches von der rechtsstehenden Lichtquelle direct nach einem Punkte der rechten Seite des Schirmes gelangt, J′ die Intensität jenes Lichtes, welches von dem linksstehenden leuchtenden Körper direct auf einen Punkt der linken Seite des Papierschirmes fällt. Denkt man sich für einen Augenblick die Spiegel nicht vorhanden, so wären, wie in dem vorigen Falle:

$(J\,\alpha + J'\,\beta)$, $(J'\,\alpha + J\,\beta)$ und $(J\,\alpha' + J'\,\beta')$, $(J'\,\alpha' + J\,\beta')$

die Helligkeiten des Lichtes, das von den rechts und links gelegenen Punkten der reinen Papierfläche und von den rechts und links gelegenen Punkten der befetteten Stellen ausgeht.

Aber es werden durch die Anwesenheit der Spiegel diese Helligkeiten erhöht und den erhöhten Helligkeiten ist die Intensität der Bilder proportional.

Die Vermehrung, welche die Intensität $(J\,\alpha + J'\,\beta)$ erfährt, hängt offenbar nur von den Coëfficienten α und β und von dem Bruche m ab, der angiebt, welch' ein Antheil des auffallenden Lichtes von den Silberspiegeln zurückgeworfen wird, oder mit anderen Worten: diese Vermehrung ist eine Function der genannten Gröfsen. Sie werde durch $f(\alpha, \beta, m)$ bezeichnet, so ist die Intensität des Lichtes, welches ein Punkt der rechten Seite des Papiers nach dem rechten Spiegel sendet:

$(J\,\alpha + J'\,\beta)\, f(\alpha, \beta, m)$ oder kürzer geschrieben $(J\,\alpha + J'\,\beta)\, F$.

Die Lichtintensität $(J'\,\alpha + J\,\beta)$ erfährt dieselbe Vermehrung, denn alle Verhältnisse sind dieselben, sie wird also zu:

$$(J' \alpha + J \beta) f (\alpha, \beta, m) = (J' \alpha + J \beta) F.$$

Für die Helligkeiten $(J \alpha' + J' \beta')$ und $(J' \alpha' + J \beta')$ welche sich auf Punkte der befetteten Stelle beziehen, ist es im Wesentlichen nicht anders. Nur der absolute Werth ihrer Vermehrung ist ein anderer, da sie Function der Gröfsen α', β', m ist, deren zwei erste andere Werthe haben, als bei dem reinen Papier. Die allgemeine Form der Function ist dieselbe, da der Weg des Lichtes derselbe wie vorher. Man kann also sogleich schreiben :

Intensität des Lichtes, welches ein rechts gelegener Punkt der befetteten Stelle nach dem rechten Spiegel aussendet :

$$(J \alpha' + J' \beta') f (a', \beta', m) = (J \alpha' + J' \beta') F'$$

und

Intensität des Lichtes, welches ein linksgelegener Punkt der befetteten Stelle nach dem linken Spiegel aussendet :

$$(J' \alpha' + J \beta') f (\alpha', \beta', m) = (J' \alpha' + J \beta') F'.$$

Würde kein Licht absorbirt, so müfste die Helligkeit des gesammten, von zwei gegenüberliegenden Punkten des Schirmes ausgehenden Lichtes gleich sein der Helligkeit des gesammten, diese Punkte treffenden Lichtes. Das Licht erleidet aber auf seinem Wege Absorptionen und jede der Intensitäten :

$$(J \alpha + J' \beta) F + (J' \alpha + J \beta) F$$

und

$$(J \alpha' + J' \beta') F' + (J' \alpha' + J \beta') F'$$

mufs daher kleiner sein als $J + J'$.

Die eintretenden Verminderungen der Helligkeiten hängen ab : von den Intensitäten J und J', von dem Absorptionscoëfficienten γ, beziehungsweise γ', und von dem Bruche δ, der den von den Spiegeln absorbirten Antheil des auffallenden Lichtes angeben soll; die Verminderungen sind, mit anderen Worten, Functionen der genannten Gröfsen, und zwar hat die Function in den beiden Fällen, da die allgemeinen

Verhältnisse dieselben sind, dieselbe allgemeine Form, die durch das Zeichen φ angedeutet werden möge.

Es können somit die Gleichungen:

$$(J\,\alpha + J'\,\beta)\,F + (J'\,\alpha + J\,\beta)\,F = J + J' - \varphi\,(J, J', \gamma, \delta)$$

und

$$(J\,\alpha' + J'\,\beta')\,F' + (J'\,\alpha' + J\,\beta')\,F' = J + J' - \varphi\,(J', J, \gamma', \delta)$$

aufgestellt werden.

Es ist nicht nöthig, die Function φ zu entwickeln, da auch ohne diefs einleuchtet, dafs ihr Werth, das ist die Verminderung der Lichtintensität, unter sonst gleichen Bedingungen für jenen Fall der gröfsere ist, für welchen der Absorptionscoëfficient den gröfseren Werth hat. Wie gefunden ist $\gamma > \gamma'$; also ist die Helligkeit des gesammten, von den gegenüberliegenden Punkten des reinen Papiers ausgehenden Lichtes *kleiner* als die Helligkeit des gesammten, von den gegenüberliegenden Punkten der befetteten Stelle ausgehenden Lichtes. In Zeichen ausgedrückt:

$$\text{(A.)}\quad J\alpha + J'\beta)\,F + (J'\alpha + J\beta)\,F < (J\alpha' + J'\beta')\,F' + (J'\alpha' + J\beta')\,F'.$$

Soll der Fleck im Spiegel verschwinden, so mufs die Helligkeit seines Bildes gleich sein der Helligkeit des Bildes der benachbarten Punkte des reinen Papiers. Und da die Helligkeit eines Spiegelbildes proportional ist der Intensität des Lichtes, welches vom Gegenstande nach dem Spiegel gelangt, so erhält man folgende Bedingungsgleichungen: für das Verschwinden des Flecks im rechten Spiegel:

$$(J\,\alpha + J'\,\beta)\,F = (J\,\alpha' + J'\,\beta')\,F'$$

und für das Verschwinden des Flecks im linken Spiegel:

$$(J'\,\alpha + J\,\beta)\,F = (J'\,\alpha' + J\,\beta')\,F'.$$

Gleichzeitig können diese beiden Bedingungen nie erfüllt sein, sonst würden in der Ungleichheit (A.) die zwei Glieder links einzeln den zwei Gliedern rechts gleich, was mit dem Bestehen der Ungleichheit unverträglich ist:

Also „kann der Fleck nie gleichzeitig in beiden Spiegeln verschwinden".

Ferner:

„kann der Fleck nicht im Spiegel verschwinden, wenn die Beleuchtung des Schirmes auf beiden Seiten gleich intensiv ist,"

weil alsdann die Bedingung des Verschwindens des Flecks für beide Spiegel zugleich erfüllt wäre, was soeben als unmöglich erwiesen wurde.

Die gewonnenen Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche sich für den Papierschirm ohne Spiegel ergaben; — der Versuch bestätiget sie.

Für das Verschwinden des Flecks auf einer Seite des Bunsen'schen Photometers ohne Spiegel ist eine einfache Relation ermittelt worden zwischen den Lichtintensitäten J und J', von welchen die beiden Seiten des Schirmes beleuchtet werden, und den Coëfficienten α, α', γ, γ' der Reflexionsfähigkeit und des Absorptionsvermögens des reinen und des mit Stearin getränkten Papiers. Für das Verschwinden des Flecks in einem der Spiegel läfst sich gleichfalls eine solche Relation finden. Um sie aufzustellen ist es aber nöthig, die Functionen f (α, β, m) und f (α', β', m), welche die Vermehrung der Helligkeit der Punkte des Schirmes durch die Wirkung der Spiegel angeben, vollständig zu entwickeln. Die Entwickelung dieser Function bietet zwar keine Schwierigkeiten — es handelt sich einfach um Summation geometrischer Reihen —, allein sie ist nicht ohne Weitläufigkeit zu bewerkstelligen. Das Resultat der Entwickelung ist eine ziemlich zusammengesetzte Formel, deren Nutzen nur ein sehr geringer, denn um mit ihrer Hülfe das Verhältnifs J : J' für den Fall des Verschwindens des Flecks abzuleiten, wäre vor allem die Kenntnifs der numerischen Werthe von α, β, γ, α', β', γ' und m nöthig. Die Bestim-

mung derselben ist selbst schon eine ziemlich umständliche Arbeit und müfste für jedes einzelne der vorgeschlagenen Mefsinstrumente gemacht werden, da selbst unter Anwendung des gleichen Papiers α', β', γ' doch wesentlich von der gröfseren oder geringeren Sättigung des Papiers mit Stearin abhängen wird. Es wird also von der Aufstellung einer solchen Relation als Function der genannten Coëfficienten Umgang genommen und das Verhältnifs J : J' aus Versuchen mit dem Apparate selbst abgeleitet. Zu diesem Zwecke sind zwei gleich intensiv leuchtende Körper in solche Entfernungen zu bringen, dafs das Bild des Flecks in einem Spiegel verschwindet. Verkehrt wie die Quadrate der Entfernungen, verhalten sich die Intensitäten J : J' für den einen Spiegel, und ähnlich kann das Verhältnifs dann auch für das Verschwinden des Flecks im anderen Spiegel gefunden werden. Gleich intensive Lichtquellen sind aber sehr schwer zu finden; — ohne vorgängige photometrische Untersuchung darf man keineswegs annehmen, ein Paar Wachs- oder Stearinkerzen aus demselben Packet, von gleichem Gewichte und aus derselben Fabrik stammend, leuchteten auch nur annähernd gleich hell. Später mitzutheilende Versuche werden diefs bestätigen.

Ist durch irgend welche Versuche das Verhältnifs J : J' einmal festgestellt, so liegt der Gedanke nahe, die erworbene Kenntnifs in Verbindung mit einigen anderen Versuchen zur Ermittelung der numerischen Werthe von α, β, γ, α', β', γ' zu benutzen. Wie bereits erwähnt sind aber die Formeln, aus welchen man diese Gröfsen ableiten müfste, allzu complicirt und erscheinen zu numerischen Bestimmungen nicht brauchbar.

Die Lichtquelle, welche direct die rechte Seite des Papierschirmes beleuchtet, ist in einer constanten Entfernung

vom Stearinfleck. Diese Entfernung wird im Folgenden zur Einheit genommen.

Der Versuch lehrt, dafs man links in der Entfernung D ein Licht von derselben Intensität, wie das rechts in der Entfernungs-Einheit stehende, anbringen mufs, um das Bild des Flecks im *rechten* Spiegel verschwinden zu machen. Es bezeichne J_z die Intensität des Lichtes, das direct auf einen, dem Spiegel, in welchem der Fleck verschwindet, *zugewendeten* Punkt des Schirmes fällt, und J_a die Intensität jenes Lichtes, das direct auf einen demselben Spiegel *abgewendeten* Punkt des Schirmes fällt. Das Ergebnifs des Versuches läfst sich dann in der Proportion

$$J_z : J_a = 1 : \frac{1}{D^2}$$

aussprechen.

Ein zweiter Versuch lehrt, dafs, um den Fleck im *linken* Spiegel verschwinden zu machen, die Kerze links in der Entfernung $\varDelta$ angebracht sein mufs, während die gleich intensive Kerze rechts in der Entfernung 1 bleibt. Dieser zweite Versuch giebt die Proportion:

$$i_z : i_a = \frac{1}{\varDelta^2} : 1,$$

in welcher i_z und i_a die Intensitäten des Lichtes bedeuten, welches direct auf einen Punkt der dem linken Spiegel *zugekehrten* und der ihm *abgewendeten* Seite des Schirmes fällt.

Das Verschwinden des Flecks in einem Spiegel hängt ab von dem Verhältnifs der Intensität der Erleuchtung auf der dem Spiegel zugekehrten Seite des Schirmes, zur Intensität der Erleuchtung auf der dem Spiegel abgewendeten Seite, d. i im ersten Versuche von $J_z : J_a$, im zweiten Versuche von $i_z : i_a$. Da die Spiegel sich unter ganz gleichen Bedingungen finden, so mufs das Intensitätsverhältnifs auf der zu- und abgewendeten Seite des Schirmes, für den Fall des

Verschwindens des Flecks, für beide Spiegel dasselbe sein, oder es ist:

$$J_z : J_a = i_z : i_a$$

und mit Rücksicht auf die vorhergehenden Proportionen:

$$1 : \frac{1}{D^2} = \frac{1}{\varDelta^2} : 1,$$

woraus

$$D = \frac{1}{\varDelta} \quad \text{oder} \quad D\varDelta = 1^2.$$

Die Messungen werden zeigen, ob dieses Verhältniſs exact stattfindet. Aus der Abweichung des Productes der gemessenen Längen von der Einheit, in welcher sie ausgedrückt, wird ein Schluſs auf die Grenzen der in beiden Messungen begangenen Fehler gemacht werden können, — wenn man die absolute Gleichheit der Intensität der beiden Kerzen annimmt. — Der unvermeidliche Fehler in der Messung kann für verschiedene Beobachter, die dasselbe Instrument benutzen, verschieden sein, — weniger wegen der ungleichen Uebung der Experimentatoren, als wegen der ungleichen Empfindlichkeit ihrer Augen gegen Helligkeitsdifferenzen.

Sind die Gröſsen D und $\varDelta$ für einen Apparat einmal bestimmt, so ist es sehr leicht, dieses Instrument so herzurichten, daſs *jeder* Beobachter hinlänglich genaue Messungen mit demselben ausführen kann.

Auf das Maſsband werden die Längen D, $D\sqrt{2}$, $D\sqrt{3}$, $D\sqrt{4}$, $D\sqrt{5}$ . . . und die Längen $\varDelta$, $\varDelta\sqrt{2}$, $\varDelta\sqrt{3}$, $\varDelta\sqrt{4}$, $\varDelta\sqrt{5}$ . . . . getragen; an die Endpunkte der ersteren die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 . . . . mit schwarzer Farbe gesetzt, und an die Endpunkte der letzteren Längen dieselben Zahlen, aber mit rother Farbe. Der Nullpunkt der Theilung liegt in der Spitze eines am Bande befestigten Hakens; diese Spitze ist beim Gebrauche möglichst genau auf die Mitte des leuchtenden Körpers einzustellen.

Die zu prüfende Lichtquelle, oder wenn sie feststehend der Apparat selbst, mit der brennenden Normalkerze in der constanten Stellung rechts, werden so lange verschoben, bis die Lichtquelle genau in der Ebene des linken Spiegels steht und das Bild des Flecks im rechten Spiegel verschwindet. Das Mafsband wird ausgezogen, bis die Spitze des Hakens auf die Mitte des leuchtenden Körpers kommt, — die Entfernung des leuchtenden Körpers von dem Stearinfleck ist gleich der Länge des Mafsbandes, die zwischen der Spitze des Hakens und einem kleinen, die Rolle, um welche das Band geschlungen, überbrückenden Zeiger enthalten ist. Möge beispielshalber gerade die mit schwarzer Farbe geschriebene Zahl 5 unter dem Zeiger stehen, dann ist die Distanz der Lichtquelle vom Stearinfleck $D\sqrt{5}$. Bezeichnet nun x die Intensität der Lichtquelle für die Entfernungseinheit und bezeichnet N dieselbe Gröfse in Bezug auf das Normallicht rechts, so ist die Intensität des auf die linke Seite des Schirmes direct auffallenden Lichtes oder $J_a = \frac{x}{(D\sqrt{5})^2}$ und es ist $J_z = N$.

Da aber:

$$J_z : J_a = 1 : \frac{1}{D^2} = D^2 : 1,$$

so ist

$$\frac{x}{5\,D^2} \cdot D^2 = N \text{ oder } x = 5\,N,$$

d. h. die Lichtquelle hat die fünffache Intensität des Normallichtes.

So das Ergebnifs des ersten Versuches. Man wird sogleich einen zweiten zur Controle folgen lassen, indem man durch passende Verschiebung das Bild des Flecks im linken Spiegel zum Verschwinden bringt. Auf der *rothen* Theilung findet man alsdann die Zahl 5, d. h. die Entfernung der

Lichtquelle beträgt $\Delta\sqrt{5}$. Jetzt ist also $J_z = \frac{x}{(\Delta\sqrt{5})^2}$ und $J_a = N$.

Erinnert man sich an die Proportion $J_z : J_a = \frac{1}{\Delta^2} : 1$, so erhält man $\frac{x}{5\,\Delta^2} : N = \frac{1}{\Delta^2} : 1$, oder $x = 5\,N$, wie vorher.

Ist der genaue Werth von x wirklich 5 N, so wird, im allgemeinen, bei keiner der beiden Einstellungen der Zeiger gerade auf die Zahl 5 fallen, sondern etwas darüber oder darunter. Da die Umstände beim Einstellen auf das Verschwinden des Flecks in beiden Spiegeln so ziemlich die gleichen sind, so steht zu vermuthen, dafs der eine Versuch etwas mehr, der andere etwas weniger als 5 Lichtstärken angeben wird. Sind die Unterschiede der auf der schwarzen und auf der rothen Theilung gefundenen Angaben nur gering, so kann das arithmetische (genauer das geometrische) Mittel aus beiden ohne merklichen Irrthum als Verhältnifs der gesuchten Lichtintensitäten angesehen werden. Sind die Unterschiede in den Angaben bedeutend, betragen sie schon eine halbe Lichtstärke, so zeigt diefs an, dafs man entweder recht schlecht beobachtet, oder dafs die Helligkeit der Lichter von einem Versuche zum andern sich geändert hat. Alsdann sind die Versuche zu wiederholen.

Die angegebene Art der Theilung erlaubt nur ganze Lichtstärken mit Sicherheit zu bestimmen, — will man auch die halben noch mit Genauigkeit finden können, so darf man nur die Längen $D\sqrt{\tfrac{1}{2}}$, $D\sqrt{\tfrac{3}{2}}$, $D\sqrt{\tfrac{5}{2}}$, $D\sqrt{\tfrac{7}{2}}$ ... und $\Delta\sqrt{\tfrac{1}{2}}$, $\Delta\sqrt{\tfrac{3}{2}}$, $\Delta\sqrt{\tfrac{5}{2}}$, $\Delta\sqrt{\tfrac{7}{2}}$ ...... auf das Mafsband tragen und die Zahlen $\tfrac{1}{2}$, $1\tfrac{1}{2}$, $2\tfrac{1}{2}$, $3\tfrac{1}{2}$ ... dazu schreiben.

Für den technischen Gebrauch, der bei der Construction des Apparates besonders vor Augen lag, nämlich für die Ueberwachung der Gasbeleuchtungen, reicht diese Theilung vollkommen aus.

Will man gröfsere Genauigkeit, — der Apparat gestattet sie zu erreichen. Nur mufs man dann auf die Bequemlichkeit verzichten, die Lichtstärken sogleich an dem Mafsbande ablesen zu können und mufs sich zu einer kleinen Rechnung verstehen.

D und Δ sind, als durch Fundamentalversuche ermittelt, bekannt vorausgesetzt. — Die Längen, bis zu welchen das Mafsband ausgezogen werden mufs, werden in Centimeter und Millimeter, oder Zollen und Linien gemessen. Seien sie e und η für das Verschwinden des Flecks im rechten und im linken Spiegel, so findet man aus dem ersten Versuche :

$$x = \frac{e^2}{D^2} N = e^2 \Delta^2 . N \text{ und aus dem zweiten } x = \eta^2 D^2 N = \frac{\eta^2}{\Delta^2} . N \text{ *)}.$$

Diese vier Werthe von x sind einander gleich, woraus mit Leichtigkeit gefolgert werden kann : $e \Delta = \eta D$ oder $\frac{e}{\eta} = D^2$. Die Betrachtung dieser Ausdrücke lehrt : Dafs zu dieser photometrischen Messung mit dem Apparate nicht einmal die Kenntnifs der für jedes Instrument individuellen Gröfsen D und Δ erforderlich ist; man hat nur nöthig, die Längen e und η zu messen, für welche das Bild des Flecks einmal im rechten, das anderemal im linken Spiegel verschwindet; diese mit einander multiplicirt und durch das Quadrat des Abstandes der Normalkerze vom Stearinfleck dividirt, geben eine Zahl, welche das Verhältnifs der Intensität der untersuchten Lichtquelle zur Intensität der Normal-

---

*) In diesen Gleichungen müssen natürlich D und Δ in derselben Einheit ausgedrückt sein, wie e und η.

kerze angiebt. Bei dieser Art der Messung entbehrt man freilich der Annehmlichkeit der Bestätigung durch einen sofort anstellbaren Gegenversuch. Will man einen solchen machen, so mufs man die Entfernung der Normalkerze vom Stearinfleck ändern.

Der Ausdruck $\frac{e}{\eta} = D^2$ zeigt aber noch etwas Wichtigeres an, nämlich dafs es möglich ist, die Werthe D und Δ genau zu bestimmen, ohne dafs man über Lichtquellen von gleicher Intensität verfügen kann. Man macht mit einer beliebigen Lichtquelle zwei Versuche; in dem einen bringt man den Fleck im rechten Spiegel zum Verschwinden, im andern Versuche im linken Spiegel. Die Quadratwurzel aus dem Quotienten der in beiden Versuchen gefundenen Entfernungen der Lichtquelle vom Stearinfleck giebt den Werth von D. Diese Bestimmung läfst sich mit Hülfe verschiedener Lichtquellen beliebig oft leicht wiederholen, — der Werth von D kann sonach mit grofser Genauigkeit gefunden werden.

Es sollen nun noch einige Versuche mit dem Spiegelphotometer angegeben werden. Sie werden ohne weiteres die Fehlergrenzen, wie sie sich für den Verfasser stellen, erkennen lassen. — Es sei noch bemerkt, dafs die hier mitgetheilten Versuche die ersten sind, welche überhaupt angestellt wurden, es war also bei ihrer Vornahme keinesweges eine besondere Uebung bereits erworben.

I. *Vergleichung zweier Wachskerzen A und B, die beide als „Normalkerzen, wie sie dem Vertrage des Münchener Magistrates mit der dortigen Gasfabrik zu Grunde liegen“ bezeichnet sind.*

War die Kerze A rechts in der constanten Entfernung von 30 Centimeter gehalten, so mufste die Kerze B links in

die Entfernungen $e = 21^c{,}9$ und $\eta = 26^c{,}5$ gebracht werden, um den Stearinfleck im rechten und dann im linken Spiegel verschwinden zu machen. Es berechnet sich hieraus :

$$x = \frac{21{,}9 \times 26{,}5}{30 \times 30} = 0{,}645 \text{ und } D = \sqrt{\frac{21{,}9}{26{,}5}} \cdot 30 = 27^c{,}27.$$

War die Kerze B rechts in der constanten Entfernung von 30^c gehalten, so mufste die Kerze A links in die Entfernungen $33^c{,}7$ und $41^c{,}0$ gebracht werden, um den Fleck im rechten und dann im linken Spiegel verschwinden zu machen. Es berechnet sich hieraus :

$$y = \frac{33{,}7 \times 41{,}0}{30 \times 30} = 1{,}538 \text{ und } D = \sqrt{\frac{33{,}7}{41{,}0}} \cdot 30 = 27^c{,}30.$$

Die beiden Versuche bestätigen einander. Denn die daraus abgeleiteten Werthe von D sind fast identisch, — das Verhältnifs der Intensität der Kerze A zur Intensität der Kerze B ist gefunden : 1 : 0,645 und das Umgekehrte ergiebt der Versuch 1 : 1,538, während die Rechnung $1 : \frac{1}{0{,}645}$ oder 1 : 1,550 angiebt.

Es zeigen diese zwei Messungen ferner, in welch' bedeutenden Irrthum man verfallen wäre, hätte man die Kerzen, weil sie aus einem Paket derselben Fabrik stammen, als gleich hellleuchtend ansehen und unter dieser Annahme die Fundamentalverhältnisse D und Δ bestimmen wollen. — Zugleich lehren sie aber auch, wie unsicher es ist, bei Verträgen über Erleuchtung Kerzenlicht als Einheit der Lichtintensitäten zu unterlegen. Zwei gleich sorgfältig ausgeführte Messungen, deren eine auf die Normalkerze A basirte, die andere aber auf die Normalkerze B, hätten am 5. Juli die Intensität einer gewissen Gasflamme in München zu 14 oder $21^1/_2$ Kerzenhelle angegeben.

Untersuchungen mit mehreren Stearin- und Wachskerzen, die je paarweise aus demselben Paket genommen waren und vor Beginn der Untersuchung hinlängliche Zeit am selben Orte gebrannt hatten, zeigten überall merkliche Ungleichheiten der Intensitäten. Die Stearinkerzen waren im allgemeinen weniger verschieden als die Wachskerzen und zufällig waren die zwei „Normalkerzen“ jene, welche hinsichtlich der Intensität ihres Lichtes die gröſste Verschiedenheit zeigten.

Photometrische Messungen, mit Kerzen angestellt, werden immer leicht an einiger Unsicherheit leiden, die nur durch groſse Behutsamkeit zu vermeiden ist. Der geringste Luftzug verändert die Intensität der Kerzenflamme und ihre Stellung; werden die Messungen zur Controle vertragsmäſsiger Verpflichtungen angestellt, so muſs, auſser dem Vorhergehenden, auch noch an den Umstand erinnert werden, daſs die Helligkeit, mit welcher ein und dieselbe Kerze leuchtet, auch von der Temperatur des Raumes, in welchem sie brennt, abhängig ist. Die angedeuteten Gründe lassen es daher gerathen erscheinen, bei Verträgen mit Gasfabriken nicht Kerzenflammen, und besonders nicht Wachskerzenflammen, als Lichteinheit zu Grunde zu legen.

II. *Vergleichung der Helligkeit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge mit jener der Normalkerze A.*

Distanz der Kerze	Verschwinden des Flecks im rechten Spiegel	Verschwinden des Flecks im linken Spiegel
	Distanz der Lampe	
30^c	$e = 57^c$	$\eta = 69^c,5$.

Die äuſsersten Grenzen, zwischen welchen man, ohne einen deutlich hervortretenden Fleck im Spiegel wahrzunehmen, die letztere Distanz variiren konnte, waren 69 und 70 Centimeter. Für diese beiden Werthe die Intensität x der Lampe und den Werth D berechnet, findet man

$$x = 4{,}43 \qquad D = 27^c{,}09$$
$$= 4{,}37 \qquad = 27\ ,26.$$

Nachdem die Lampe eine Stunde gebrannt, war das Resultat der Messung ein anderes. Man fand:

$e = 60{,}5$, $\eta = 73{,}5$, woraus $x = 4{,}9$ und $D = 27{,}21$.

Der Werth von D ist nicht bedeutend geändert, was anzeigt, dafs die Versuche etwa gleich genau waren. Es hat sich also die Intensität der verglichenen Lichter während der Stunde, die zwischen zwei Messungen verflossen, geändert, und mag diese Aenderung hauptsächlich die Kerze getroffen haben.

III. *Vergleichung der Intensität einer Gasflamme mit jener der Normalkerze A.*

Die Gasflamme ist eine breite, sogenannte Schmetterlingsflamme. In den drei ersten Versuchen war die *breite*, im vierten Versuche die *schmale* Seite der Flamme dem Apparate zugekehrt. Die Versuche 2 und 3 wurden von anderen, ganz ungeübten Beobachtern angestellt:

	beobachtet		berechnet	
Versuch 1 :	$e = 102$	$\eta = 131{,}0$	$x = 14{,}846$	$D = 26{,}47$
„ 2 :	$e = 101$	$\eta = 129{,}5$	$x = 14{,}533$	$D = 26{,}49$
„ 3 :	$e = 102$	$\eta = 130{,}0$	$x = 14{,}732$	$D = 26{,}338$
„ 4 :	$e = 98$	$\eta = 125{,}0$	$x = 13{,}611$	$D = 26{,}56.$

Die drei ersten, unter denselben Umständen, obgleich von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Messungen zeigen in ihren Angaben keine gröfsere Differenz als 0,3 Lichtstärken oder etwa 2 pC. der zu messenden Gröfse, — für photometrische Messungen ein sehr günstiges Verhältnifs. Dafs im vierten Versuche eine kleinere Intensität gefunden wurde, hat wohl nichts Befremdendes. Auffallend ist hingegen, dafs die Werthe von D zwar unter einander gut stimmen, allein nicht ganz unbedeutend von dem D, das aus den Vergleichungen von Kerze mit Kerze und Kerze mit

Lampe sich ergab, abweichen. Zum Theile mag sich diese Abweichung aus dem Umstande erklären, dafs die Gasflamme einen viel gröfseren Umfang hat, als die anderen Flammen (für den vierten Versuch, in welchem die schmale Seite der Flamme dem Apparat zugewendet war, ergiebt sich ein etwas höherer Werth von D), zum gröfseren Theile dürfte die Ursache jedoch in der Verschiedenheit der Farben der Wachskerzen- und Gasflamme zu suchen sein. Erstere ist relativ gelbroth, letztere blau. — Die Verschiedenheit in der Farbe des Lichtes erschwert alle photometrischen Messungen, — bei dem besprochenen Apparate ist bei Anwendung ungleich gefärbter Flammen nie ein gänzliches Verschwinden des Flecks zu erzielen, sondern nur ein Minimum seiner Sichtbarkeit, welches aber mit grofser Sicherheit die Stellung angiebt, welche der Apparat einnehmen mufs. — Bei dem älteren Schattenphotometer bleibt die Differenz in der Farbe der zu vergleichenden Lichter ungeschwächt, eben so bei Ritchie's Lichtmesser, — diese Photometer sind die ungenauesten; — bei dem einfachen Bunsen'schen Photometer ohne Spiegel findet schon eine Mischung der Farben statt, indem ja jede Stelle des Schirmes im durchgelassenen und reflectirten Lichte zu gleicher Zeit gesehen wird. Endlich bei dem Photometer mit Spiegeln ist die Vermischung eine viel vollständigere, vermöge der häufigen Reflexionen des Lichtes und seines häufigen Durchdringens des Papierschirmes. Auch in dieser Hinsicht dürfte das neue Instrument vor früheren den Vorzug verdienen.

Die mitgetheilten Versuche sind ohne Benutzung des auf Lichtstärken getheilten Bandes gemacht; sie erforderten zur Ermittelung des Resultates daher eine kleine Rechnung. An dem Werth der gleichfalls berechneten Gröfse D, die von früheren Versuchen bekannt, liefs sich der Grad der Genauigkeit der Messung abnehmen.

Findet das Photometer Anwendung zur Beaufsichtigung öffentlicher Beleuchtungen, so kann jede Rechnung erspart werden; man kann die Messung rasch, sicher und bequem ausführen und besitzt in der Uebereinstimmung der Angaben der schwarzen und der rothen Theilung eine Anzeige, ob der Versuch genau ausgeführt sei. Es war gerade diefs das Anliegen, mit welchem der Magistrat der Stadt München sich an das physikalische Institut wendete, und es wurde dem Verfasser durch den Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Jolly, die Lösung der Aufgabe anvertraut.

Ueber die angeblich saure Reaction des Muskelfleisches.

Herr Dubois-Reymond ist so freundlich gewesen, mir seinen in der Sitzung der Berliner Academie vom 31. Mai d. J. gehaltenen und in dem Monatsberichte abgedruckten Vortrag über „die angeblich saure Reaction des Muskelfleisches" zu übersenden.

In dem Eingange dieses Vortrags oder Berichtes versucht Herr Dubois, ein für mich nicht günstiges Streiflicht auf den Streit zu werfen, der sich vor Jahren in der Thierchemie zwischen Berzelius und mir über Milchsäure und andere Stoffe im thierischen Körper erhob. Er findet, dafs ich auf die Gegenwart freier Milchsäure in den Muskeln eine Reihe der kühnsten und weitaussehendsten Folgerungen gegründet und schliefst seinen Vortrag mit folgender Anmerkung :

„In der dritten Auflage seiner chemischen Briefe, Heidelberg 1851, S. 551, sagt Hr. v. Liebig : „Die freie Säure der Fleischbrühe scheint erst in Folge einer Veränderung zu entstehen, welche ausnehmend rasch nach dem Tode eintritt, oder durch das Kochen bewirkt wird; die

Muskeln frisch getödteter Thiere, vor dem Eintreten der Todtenstarre, färben blaues Lackmuspapier nicht roth.« (Vgl. Chemische Briefe, vierte Auflage, Leipzig und Heidelberg 1859. Bd. II, S. 134; — Lehmann, Zoochemie u. s. w. 1858, S. 488.) Dieser Ausspruch, welcher in so vollkommenem Widerspruch mit der Ansicht steht, die Hr. v. Liebig wenige Jahre zuvor fester als je begründet zu haben glaubte, und welcher deſshalb in seinem Munde für diejenigen, die der Geschichte dieser Angelegenheit gefolgt waren, etwas sehr Ueberraschendes haben muſste, wird durch Anführung keines Beobachters und keiner eigenen Erfahrung unterstützt. Hr. v. Liebig hat es somit mir überlassen, zu erzählen, wie er zu jener neuen Einsicht gelangt ist. Als mein Freund, Hr. Georg v. Liebig, sich im Jahr 1850 in Berlin aufhielt, theilte ich ihm meine Versuche über die neutrale Reaction der frischen Muskeln mit. Nach seiner Rückkehr nach Gieſsen stellten die Hrn. v. Liebig, Vater und Sohn, in Gemeinschaft mit Hrn. Th. L. Bischoff, Versuche an, durch die sie von der Richtigkeit meiner Behauptung überzeugt wurden. Ein Bericht darüber von Hrn. Georg v. Liebig, vom 1. Mai 1851 gezeichnet, liegt mir vor. Ich hatte indessen schon am 20. December 1850 der physikalischen Gesellschaft hierselbst eine Mittheilung gemacht, in der ich zeigte, daſs leistungsfähige Muskeln, sowohl im natürlichen Zustande, als nachdem sie mit Zuckerwasser ausgespritzt wurden, neutrale Reaction besitzen, und daſs sie zur Zeit des Erstarrens, durch Eintauchen in lauwarmes Wasser, endlich durch anhaltende heftige Zusammenziehungen sauer werden. Diese Mittheilung ist nicht gedruckt erschienen, sondern gemäſs den Statuten der Gesellschaft von den Hrn. Krönig und Wiedemann als Beamten derselben unterschrieben und untersiegelt zu den Acten gelegt worden (vgl. die Fortschritte der Physik in den Jahren 1850 und 1851. Dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin. VI. und VII. Jahrgang. Redigirt von Dr. A. Krönig und Prof. Dr. W. Beetz. Berlin 1855, S. VII). Daſs Hr. v. Liebig nicht richtig vermuthet hat, die Säurung der Muskeln trete *ausnehmend rasch* nach dem Tode ein, oder werde durch das *Kochen* bewirkt, ergiebt sich aus dem oben S. 298, 304 Gesagten.«

Was zunächst diese Note betrifft, so wird mir darin der Vorwurf gemacht, daſs ich durch Verschweigung des Anspruchs des Hrn. Dubois an die Entdeckung der neutralen Reaction des Muskelfleisches eine unrechtliche Handlung begangen und mir gewissermaſsen die Ehre dieser Entdeckung zugeeignet habe, und es erheische daher die Gerechtigkeit, mich dafür an den Pranger zu stellen, was er denn auch zuerst in der Academie und dann in dem Monatsberichte nach Kräften gethan hat.

Ich gestehe, dafs ich das Verfahren, welches Herr Dubois bei dieser Sache eingehalten hat, für einen Mann seines wissenschaftlichen Ranges für unschicklich halte. Wenn er sich durch die in meinen chemischen Briefen gemachte Berichtigung einer irrthümlichen früheren Meinung in seinen Rechten beeinträchtigt hielt, so hätte er sich vor zwei Jahren schon, als er mir in München die Ehre seines Besuches schenkte, auf die einfachste Weise von der Welt Aufklärung hierüber verschaffen können, wenn er mir nur eine Andeutung davon gemacht hätte. Er würde alsdann erfahren haben, dafs, als durch die Veröffentlichung meiner Arbeit über das Fleisch im Jahr 1847 die Aufmerksamkeit der Physiologen auf die chemische Beschaffenheit des Muskelfleisches gelenkt worden war, ich bald darauf von den verschiedensten Seiten, unter andern auch von Herrn D. Bence Jones in London, die Mittheilung erhielt, dafs frisches Fleisch im physiologischen Sinne keine Reaction besitze.

Dieselbe Bemerkung machte mir auch Herr Professor Bischoff, und auf seine Veranlassung überzeugte ich mich an frisch getödteten Hunden von der Richtigkeit der Thatsache, dafs die saure Reaction der Beschaffenheit des lebenden Fleisches in der Regel nicht angehört. Einem dieser Versuche wohnte auch mein Sohn bei, allein es ist eben so gewifs, dafs er zu denselben keine Veranlassung gegeben hat, als es sich andererseits, obwohl weder ich noch Herr Prof. Bischoff sich daran erinnern, kaum bezweifeln läfst, dafs er uns über die Beobachtung des Herrn Dubois eine Mittheilung gemacht hat, auf welche derselbe seine Ansprüche gründete. Da ich mich nach so langer Zeit an einen so unbedeutenden Gegenstand nicht mehr erinnerte, so habe ich meinen Sohn um nähere Auskunft gebeten, und ich habe von ihm die folgende Antwort erhalten, in welcher er sich über seinen Antheil an dieser Sache ausspricht :

„Reichenhall, 19. Juli. Was ich mich über die Sache erinnere, welche Herr Dubois-Reymond in seiner Abhandlung über die angeblich saure Reaction des Muskelfleisches in einer Anmerkung am Ende berührt, ist folgendes. Als ich im Jahre $18^{49}/_{50}$ in Berlin war und mich mit meiner Arbeit über Muskelrespiration beschäftigte, erfreute ich mich häufiger wissenschaftlicher Unterhaltungen mit Herrn Dubois, auf dessen Anregung ich jene Untersuchung unternommen hatte; bei einer solchen Gelegenheit erwähnte er, dafs er die Reaction des frischen Fleisches untersucht und neutral gefunden habe. Damals hatte ich gerade Versuche gemacht, bei welchen ich das Blut aus den Froschmuskeln durch eingespritztes Wasser verdrängte, und es schien mir, um in Bezug auf die Fleischreaction zu einem unzweifelhaften Resultate zu gelangen, dafs es nöthig sein werde, das Blut zu entfernen, um die alkalische Reaction desselben auszuschliefsen, ein Vorschlag, der Herrn Dubois' Beifall hatte. Da die Sache kein specielles Interesse für mich hatte, so nahm ich sie nicht wieder auf. Als Du später mit Hrn. Bischoff zu demselben Zwecke Versuche anstelltest, erwähnte ich das Resultat meines Freundes Dubois und meinen Vorschlag, und erbot mich, bei der Ausspritzung behülflich zu sein. Ich assistirte auch bei der Ausspritzung in der Anatomie des Herrn Bischoff, wo derselbe einen seiner Hunde dazu verwandte. Da ich wufste, dafs das Resultat meinen Freund Dubois interessiren würde, so theilte ich ihm dasselbe mit, und ich erinnere mich, dafs er später in einem Briefe an mich meine Aufmerksamkeit darauf richtete, dafs in Bezug auf dieses Resultat seine Priorität in den chemischen Briefen nicht gewahrt sei. Da ich mir indessen bewufst war, dafs meine Mittheilung die Versuche in Giefsen nicht veranlafst hatte, so schien mir damals der Anspruch meines Freundes Dubois, an dem erwähnten Orte besonders als der Eigenthümer der Beobachtung angeführt zu werden, kaum hinlänglich begründet.“

G. v. Liebig.

Ich kann daher nur mein Bedauern aussprechen, dafs Herr Dubois den Kummer eines in seinen Rechten gekränkten Mannes acht Jahre ungelindert mit sich herum tragen mufste, bis ihm endlich Gelegenheit wurde, demselben in einem Vortrage, welcher 38 enggedruckte Seiten einnimmt, Luft zu machen, um sich eine Entdeckung zu revindiciren, die ich nie in Anspruch genommen habe und von der ich nie gedacht habe, dafs sie irgend Jemand ernstlich in Anspruch hätte nehmen können. In der Chemie denkt man bis jetzt noch nicht daran, auf Entdeckungen, welche mit Lackmuspapier gemacht werden, irgend eine Ehre zu setzen.

Was seine übrigen Aeufserungen über mich betrifft, so will ich zunächst bemerken, dafs mir die sonstigen Arbeiten des Herrn Dubois stets alle Bewunderung eingeflöfst haben, und ich kaum glaube, dafs eine andere Nation ein Werk besitzt, welches seinen Untersuchungen über thierische Electricität an Umsicht, Ausdauer, Scharfsinn und Kenntnifs des Gegenstandes gleichgestellt werden kann. Aber ich kann darum nicht zugeben, dafs er einen klaren Begriff von dem Wesen einer chemischen Untersuchung besitzt.

Ob das Fleisch eine saure Reaction im lebenden Zustande besitzt, oder nicht, war für mich gar kein Gegenstand einer Frage, sondern die Aufgabe die ich mir stellte war, die Ermittelung der Säure im sauer reagirenden Muskelfleische. Was ich behauptete, ist, dafs alles Fleisch, was ich auf seine Reaction untersuchte, sauer war, und dafs die diese Reaction veranlassende Säure Milchsäure ist.

Es ist mir völlig unverständlich, warum ich für meine Zwecke die Reaction der lebenden Muskeln, und namentlich die der glatten Muskeln, hätte berücksichtigen sollen! Und wenn ich meinte, dafs die Säure, die ich fand, auch bereits im lebenden Körper vorhanden sei, so bin ich an diesem Irthum, wenn es einer ist, nicht Schuld, da ich mit lebenden Thieren nicht arbeite, sondern diese trägt die damalige Physiologie, in welcher man sich selbst über eine so einfache Sache nicht unterrichten konnte. Ich will damit den Fehler, den ich beging, nicht beschönigen, allein da ich ihn vor 8 Jahren offen bekannte, so war damit der Sache genug geschehen, und das Umwühlen eines Kehrichthaufens durfte, so kommt es mir vor, für Herrn Dubois keinen Gegenstand eines akademischen Vortrages mehr abgeben.

Wenn es sich nun, wie ich damals meinte, im lebenden Zustande verhielte, wie in dem von mir untersuchten Fleisch,

und ich in der entgegengesetzten chemischen Beschaffenheit der Muskelflüssigkeit und des Blutes und der Lymphe die Bedingungen zur Hervorbringung eines electrischen Stromes sah, so war eine solche Idee dem damaligen Thatbestande vollkommen angemessen und nichts weniger als *kühn*, wie sie vielleicht nach dem Bekanntwerden der Untersuchungen des Herrn Dubois hätte erscheinen können.

Antstatt dieser Invectiven auf meinen Standpunkt vor zwölf Jahren, der mir in der Thierchemie vorkommt, als ob fünfzig Jahre dazwischen lägen, auf einen Standpunkt, welcher nach der Sachlage nicht anders sein konnte, hätte Herr Dubois gewifs etwas weit Verdienstlicheres gethan, wenn er ermittelt hätte, ob denn die Säure, die ich in freiem Zustande gefunden habe, in der Muskelflüssigkeit im gebundenen Zustande, d. h. überhaupt nicht vorhanden gewesen ist? Ohne eine andere entscheidende Thatsache dafür zu haben, als das Lackmuspapier, ist es denn doch eine mehr als kühne Behauptung, dafs die Milchsäure, die man im Fleisch nach oder während dem Eintreten der Todtenstarre im *freien* Zustande wahrnimmt, als eine Folge der eingetretenen Veränderung sich erst gebildet habe, und noch weit kühner, dafs sie ein Product der Fäulnifs des Muskels sei! Es sind diefs doch nichts anderes, als Vermuthungen, die zu Thatsachen sich durch genauere Untersuchungen erst abklären müssen. Gerade so verhielt es sich vor 12 Jahren in Beziehung auf meine Idee der Electricitätserzeugung im lebenden Körper; sie war kein gröfseres Verbrechen, als die sind, die Herr Dubois in jeder Zeile begeht, wo er von chemischen Dingen spricht.

Herr Dubois hat gefunden, dafs nach heftigen Muskelanstrengungen auch im lebenden Thier der Muskel eine saure Reaction annimmt. Wenn nun die Säure, welche in diesem Falle das Lackmuspapier anzeigt, ebenfalls Fleisch-Milchsäure

ist, so kann man wohl nicht zweifelhaft sein, dafs der Vorgang, in dessen Folge sie frei wird, keine Fäulnifs ist; und wenn die Milchsäure im lebenden Muskel in Folge einer Umsetzung auftritt, die keine Fäulnifs ist, so läfst sich wohl mit aller Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs die nach dem Tode in Freiheit gesetzte Milchsäure die Folge einer analogen Umsetzung und nicht die einer Fäulnifs ist. Bis jetzt haben wir wenigstens geglaubt, dafs die Fäulnifs animalischer Gebilde mit einer Ammoniakentwickelung beginne.

Wenn zuletzt bei heftiger Anstrengung im lebenden Zustande freie Fleisch-Milchsäure durch Lackmuspapier angezeigt wird, so kann nicht bezweifelt werden, dafs Fleisch-Milchsäure frei wird bei minder heftiger, ja bei jeder Art von Muskelanstrengung.

Nachdem Herr Dubois die Säurebildung im lebenden Muskel wahrgenommen hat, so ist es zu verwundern, dafs er nicht daran gedacht hat, ob denn diese Säurebildung in dem Muskel dennoch ein fortwährend das Leben begleitender Vorgang ist, dessen Producte wir in der Norm nicht im Muskel finden, weil sie sogleich und ununterbrochen aus der Zusammensetzung des Muskels wieder entfernt werden.

Herr Dubois, dem als Physiologen die analogen Beispiele des Harnstoffs, der Harnsäure und so mancher anderer Stoffe, die man nur an bestimmten Orten oder unter besonderen Umständen findet, obgleich sie immer und überall im Körper vorhanden sind, besser bekannt sein sollten als mir, hätte vielleicht, wenn er daran sich erinnert hätte, seiner Untersuchung und Polemik gegen mich eine andere Richtung gegeben, die ihn möglicherweise zu weit sichereren Anhaltspunkten in Beziehung auf die Electricitätsquelle im Körper geführt hätte, als er bis jetzt zu finden im Stande war; jedenfalls wäre er nicht in Gefahr gerathen, gegen Windmühlen zu

kämpfen. Die von mir ausgesprochene Idee will denn doch nichts anderes sagen, als dafs die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeiten im Körper einen Antheil an der Electricitätserzeugung haben mufs; aber um ihn in dieser Beziehung ganz zu beruhigen, verzichte ich gerne darauf, diese unberufene Vorstellung jemals ausgesprochen zu haben, weil nicht Der der Entdecker ist, der die Idee gehabt hat, sondern Der, welcher sie zu einer Wahrheit macht, was, wie ich sehr gut weifs, allein das Verdienstliche ist.

Auch zu jener Anspielung auf meinen Streit mit Berzelius hätte sich Herr Dubois wahrscheinlich nicht entschlossen, wenn er sich seines Gebietes und seiner Einsicht besser bewufst gewesen wäre. Man sieht daran, dafs er die Geschichte der Entwickelung der organischen Chemie nicht kennt und von der Behandlung chemischer Fragen keine Vorstellung hat.

So wie man früher alle schmierigen sauren, nicht krystallisirenden Materien in vegetabilischen Producten für *Aepfelsäure* erklärte, ohne diese selbst zu kennen, so wurde damals nach dem Vorgang von Berzelius eine jede schmierige saure Substanz in thierischen Flüssigkeiten für Milchsäure erklärt, die vor ihrer Reindarstellung aus dem Zinksalze durch Mitscherlich nur dem Namen nach existirte, da ihre Eigenschaften so gut wie unbekannt waren.

Ich hatte vor meiner Arbeit über das Fleisch eine ausführliche Untersuchung des Harns*) angestellt, und es ist mir damals nicht gelungen, in dem Harn gesunder Individuen eine Spur von Milchsäure aufzufinden. Da nun nach einer

---

*) Diese Annalen L, 163. Auch in den späteren Untersuchungen des frischen Menschenharns wurde keine Milchsäure darin gefunden. In der aus dem Harn erhaltenen Zinkverbindung entdeckte bekanntlich Pettenkofer das Kreatinin.

von Berzelius angestellten Untersuchung der Harn milchsaures Ammoniak enthielt und die saure Reaction des Harns von freier Milchsäure herrührte, deren Gegenwart sich 20 Jahre nachher mit unendlich verbesserten Hülfsmitteln, wozu namentlich die genaue Kenntnifs der chemischen Natur der Milchsäure gehört, nicht nachweisen liefs, so behauptete ich, dafs wenn die saure Reaction des Fleisches derselben Säure angehöre, welche Berzelius im Harn als Milchsäure bezeichnet hatte, dafs das Fleisch keine Milchsäure enthalte, weil der Harn keine enthält.

Es war damals nothwendiger wie jetzt, wo es sich von selbst versteht, zu verlangen, dafs eine Angabe auch bewiesen werden müsse. Worauf Berzelius in seinen unorganisch-chemischen Arbeiten mit Strenge bestand, vernachlässigte er in seinen thierisch-chemischen Untersuchungen mit einer Leichtigkeit, die man nur begreift, wenn man sich daran erinnert, dafs sie seine ersten waren, womit er seine Laufbahn begann.

Nach allem diesem ist es mir unbegreiflich, wie Herr Dubois dazu gekommen ist, an einer Arbeit, die vor 12 Jahren erschienen ist, und an Ansichten, die ich berichtigt hatte, seinen Scharfsinn zu üben und sie zum Gegenstande einer wohlfeilen und jedenfalls sehr zwecklosen Kritik zu machen. Ich wiederhole schliefslich nochmals, dafs ich keinen Anspruch darauf mache, der Entdecker der neutralen Reaction des frischen Muskelfleisches zu sein, und dafs ich Herrn Dubois Glück wünsche, wenn es ihm gelingt, den Physiologen zu beweisen, dafs er der Erste gewesen ist, der ein kleines Stückchen Lackmuspapier auf ein Stück frisches Fleisch gelegt und gesehen hat, dafs diefs blau geblieben und nicht roth geworden ist.

J. L.

Kleinere Mittheilungen;

von *Hugo Schiff.*

1. Verhalten von Eisenoxydsalzen zu schwefliger und unterschwefliger Säure.

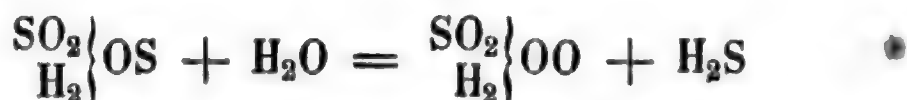
In einer früheren Mittheilung (diese Annal. CX, 203) wurde das abweichende Verhalten besprochen, welches eine Lösung von Eisensulfocyanat gegenüber anderen Eisenoxydsalzlösungen beim Erhitzen zeigt. Auch in Bezug auf andere farbige Reactionen scheint sich das Eisensulfocyanat verschieden von anderen Eisenoxydsalzen zu verhalten. Nach einer Angabe von Phillips*), welche später von Schönbein bestätigt wurde, färben sich Lösungen von Eisenoxydsalzen bei Zusatz von schwefliger Säure roth oder wenigstens dunkeler. Versetzte ich jedoch eine Lösung von Eisensulfocyanat — mit einer Mischung von Eisenchlorid und Kaliumsulfocyanat gelingen die Versuche weniger gut — mit schwefliger Säure, so entfärbt sie sich nach wenigen Minuten, ohne zuerst dunklere Farbe anzunehmen. Die Entfärbung erfolgt augenblicklich, wenn man durch Digeriren mit Zink veränderte schweflige Säure anwendet. Eine augenblickliche Entfärbung des Eisensulfocyanats erfolgte auch auf Zusatz einer Lösung von Natriumhyposulfit, während andere Eisenoxydsalze nach einer im XL. Bande dieser Annalen mit-

*) Die von Gmelin in der 4. Aufl. des Handbuchs III, 188 ausgesprochene Vermuthung, die von Phillips beobachtete Färbung beruhe auf Anwendung eines salpetersäurehaltigen Eisensulfats, ist auch in die 5. Aufl. III, 182 übergegangen, obwohl Schönbein's Angaben bereits in das Jahr 1852 fallen.

getheilten Beobachtung von Lenz, welche ich in öfteren Fällen bestätigt fand, auf Zusatz von Natriumhyposulfit eine schnell wieder verschwindende violette Farbe annehmen.

Bei dieser Einwirkung des Natriumhyposulfits auf Eisenoxydsalze trübt sich die Flüssigkeit erst nach mehreren Stunden durch ausgeschiedenen Schwefel. Hiernach scheint es gerechtfertigt, anzunehmen, dafs die Reduction nicht sogleich durch das Hyposulfit bewirkt werde, sondern dafs dieselbe erst Folge einer secundären Reaction sei.

Nach einer von Koene (Bulletin d. l'acad. d. Bruxelles, X, 57, Juillet 1843) geäufserten und von vielen Chemikern adoptirten Ansicht wäre die unterschweflige Säure im hypothetisch-wasserfreien Zustande als $\ddot{S}'$, (acide oxysulfosulfurique), analog der Schwefelsäure $\ddot{S}$, zu betrachten. Es ist nur ein anderer Ausdruck für diese Ansicht, wenn wir das s. g. Säurehydrat als $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}OS$, also als Schwefelsäure betrachten, worin die Hälfte des aufserhalb des Radicals angenommenen Sauerstoffs durch Schwefel substituirt ist. Nach Pelouze kann unterschweflige Säure unter geeigneten Umständen zur Bildung von Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, welche Reaction uns durch die Gleichung



$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}OS + H_2O = \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}OO + H_2S$$

als Folge einer doppelten gegenseitigen Zersetzung erscheint.

Es wäre nun denkbar, dafs die durch die unterschweflige Säure bewirkten Reductionen erst Folgen der Einwirkung des gebildeten Schwefelwasserstoffs seien, welcher z. B. in unserem Falle nach der Gleichung:

$$2\,Fe_2Cl_3 + H_2S = 4\,FeCl + 2\,HCl + S$$

aus Eisenchlorid unter Abscheidung von Schwefel Eisenchlorür bilden würde.

2. Ein einfaches Standlöthrohr,

welches ich mir vor einiger Zeit anfertigte und welches ich trotz seiner Einfachheit (oder vielleicht gerade defswegen) nirgends erwähnt finde, ist in der Fig. 7 auf Tafel I abgebildet. Die Luft tritt durch die entweder mit einem langen Mundrohr versehene oder mit der Oeffnung eines Blasetisches verbundene Röhre a in ein kleines, durch Quecksilber oder Blei beschwertes Fläschchen A, auf dessen breitem Boden sich eine Schicht Aether befindet. Die auf diese Weise mit Aetherdampf vermischte Luft bläst durch die vorn ausgezogene Röhre b in die Flamme einer mit Alkohol und Terpentinöl gespeisten Lampe. Auf diese Weise hat man mit sehr geringen Mitteln eine Blasevorrichtung, welche die theueren Standlöthrohre vollkommen ersetzt.

---

3. Zur Kenntnifs des Schildkrötenharns.

Die über den Harn der Schildkröten in der Literatur sich vorfindenden Angaben stimmen im Allgemeinen sehr wenig mit einander überein. — *Harnsäure* wurde darin von Vauquelin, J. Davy, Stoltze, Lehmann (bei Testudo graeca), John (bei Testudo tabulata) und Marchand (bei derselben), nicht aber von Müller und Magnus (bei Testudo nigra) gefunden. Dagegen fanden Müller und Magnus, Marchand und Lehmann *Harnstoff*, während J. Davy die Abwesenheit desselben besonders hervorhebt. Müller fand 0,1 pC. Harnstoff mittelst einer Methode, welche gewifs mit bedeutenden Verlusten verbunden war.*)

*) Bischoff giebt an (Müller's Archiv, 1846. Jahresber. S. 146), dafs im Giefsener Laboratorium bei Testudo tabulata *Harnstoff*

Lehmann, nicht aber Müller, Magnus und Marchand, fand Hippursäure. — Was anorganische Säuren betrifft, so fand J. Davy Salzsäure, nicht aber Phosphorsäure und Schwefelsäure; Magnus fand Salzsäure und Phosphorsäure, von Schwefelsäure jedoch nur Spuren. — Ueber die Menge des festen Rückstandes liegt nur eine Mittheilung von Lehmann vor, welcher bei Testudo graeca 3 bis 3,6 festen Rückstandes fand, dessen Asche 52,5 pC. betrug. — Endlich besitzen wir noch eine Analyse eines Harnsteins einer Meerschildkröte von Lassaigne, woraus ich nur hervorhebe, dafs Calciumphosphat den Hauptbestandtheil (56,2 pC.) ausmachte.

Letzten Winter übergab mir Herr Valentin den Harn von zwei Exemplaren von Testudo tabulata, und es wurde mir hierdurch Gelegenheit geboten, einen kleinen Beitrag zur Kenntnifs des Schildkrötenharns zu liefern.

Der Harn der einen Schildkröte ward erst einige Tage nach dem Tode des Thieres aus der Blase genommen. Der sehr hell gefärbte Harn reagirte neutral und enthielt eine gröfsere Menge eines schleimigen Sediments. Letzteres enthielt wenig Natriumurat, vielleicht aber Calciumurat in gröfserer Menge; beim Verbrennen des mit Wasser ausgekochten Schleims blieb Calciumcarbonat zurück, während dieses Salz im frischen Schleim nicht aufzufinden war.

Das specifische Gewicht des filtrirten Harns betrug bei mittlerer Temperatur 1,009 bis 1,010. — Das Liebig'sche Titrirverfahren ergab einen Harnstoffgehalt von 1,53 pC.

---

gefunden worden sei, und erwähnt dessen Mangel bei dem von Müller und Magnus untersuchten Harn von Testudo nigra. Lehmann (Wagner, Handw. d. Physiologie II, 25) giebt an, Magnus habe viel *Harnsäure* und wenig *Harnstoff* gefunden. Müller und Magnus geben indessen beide an, Harnstoff gefunden, nach *Harnsäure* jedoch ohne Erfolg gesucht zu haben.

Aus dem concentrirten Harn wurde durch Salzsäure Hippursäure und Harnsäure gefällt; erstere ward nur an der Krystallform erkannt. Von anorganischen Verbindungen fand ich Salzsäure und Schwefelsäure, aber nur Spuren von Phosphorsäure, gebunden an Kalk, Magnesia und Alkalien. — Chlorzinklösung gab mit dem concentrirten Harn keinen Niederschlag.

Das andere Thier, welches kurz nach dem Tode geöffnet wurde, enthielt nur wenige Gramme eines gelben, neutral reagirenden Harns, welchen ich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und des festen Rückstandes benutzte. Ersteres wurde zu 1,012 gefunden. Der feste Rückstand betrug 3,3 pC. und gab beim Verbrennen 41 pC. Asche. — Auch dieser Harn enthielt nur Spuren von Phosphorsäure.

---

4. Einwirkung von Arsensäure auf Alkohol.

Im XIX. Bande, S. 202 dieser Annalen beschreibt Felix d'Arcet eine Biäthylarsensäure, welche bei Einwirkung von Arsensäure auf Alkohol entstehen soll. Später machte indessen Gmelin (Handbuch 4. Aufl. IV, 770) darauf aufmerksam, dafs die von d'Arcet mitgetheilte Analyse weder einer Biäthylarsensäure, noch einer sonstigen Aethylarsensäure entspreche. — Gelegentlich der Darstellung einer Anzahl Arsensäureverbindungen, welche ich zur Fortsetzung einiger Versuchsreihen bedurfte, habe ich die Angabe von d'Arcet einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde Arsensäure in 80procentigem Alkohol gelöst, die Lösung während mehrerer Stunden auf etwa 60 bis 70° C. erhalten und dann bei gelinder Wärme abgedunstet. Sobald ein Entweichen von Alkoholdämpfen nicht mehr zu bemerken

war, wurde der syrupartige Rückstand in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gesättigt. Es schied sich hierbei ein weifses Pulver ab, welches sich als Baryumarseniat ohne organische Beimischung auswies. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs nur einen geringen Rückstand, welcher ebenfalls nichts Organisches enthielt. Es trat beim Erhitzen weder Schwärzung, noch Entwickelung brennbarer Gase ein. Das Resultat war dasselbe, wenn man nahezu absoluten Alkohol anwandte, oder wenn man Arsensäure in Alkoholdampf zerfliefsen liefs. Es scheint sich hiernach eine Verbindung der Arsensäure mit Aethyl auf diesem Wege nicht bilden zu können, und es ist zu vermuthen, dafs d'Arcet ein Gemenge von Arseniat und Acetat vor sich gehabt hat.

---

5. Ueber die isomeren Zustände des Quecksilberjodids.

Der Umstand, dafs aus einer weingeistigen Lösung von Quecksilberjodid durch Zusatz von Wasser die gelbe Verbindung gefällt wird, hat Veranlassung zu der Annahme gegeben, es sei dieses Salz nur in der gelben Modification in Weingeist löslich. Hiergegen spricht nun eine Angabe von Reynoso (Compt. rend. XXXIX, 696), wonach aus einer weingeistigen Lösung von Quecksilberjodid durch Wasser nach einiger Zeit nicht mehr gelbes, sondern rothes Salz gefällt würde. Eine gesättigte weingeistige Lösung, welche mir früher zur Bestimmung des spec. Gewichts des Salzes diente, wurde zur Prüfung dieser Angabe aufbewahrt und von Zeit zu Zeit kleine Proben mit Wasser ausgefällt. Ich habe diese Lösung nun bereits 15 Monate bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt und Wasser fällt immer

noch wie anfangs das gelbe Salz; ja sogar die gelben Krystalle, welche sich anfangs aus der übersättigten Lösung abgeschieden hatten, sind noch nicht alle in die rothe Modification umgewandelt. — Ich habe übrigens auch sonst Gelegenheit gehabt, zu bemerken, dafs die gelben Krystalle bei weitem länger aufbewahrt werden können, als sich diefs gewöhnlich angegeben findet. — Es mag noch die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, dafs die weingeistige Lösung von Quecksilberjodid sich bei Wasserzusatz gerade so verhält, wie eine derartige Lösung von Benzoësäure. Die Flüssigkeit zeigt sich zuerst vollkommen milchig und erst nach einigen Stunden scheiden sich glänzende rhombische Tafeln aus. Unter dem Polarisationsmikroscop betrachtet zeigen dieselben sehr schöne Spectra; die rothen Krystalle lassen Nichts derart bemerken. Mittelst mikrogoniometrischer Messung fand ich die Winkel der gelben Tafeln 114°30′ und 65°30′. Mitscherlich hatte früher 114° und 66° gefunden.

---

6. Einige farbige Reactionen der Guajaktinctur.

Die weingeistige Guajaktinctur wird bekanntlich durch die geringsten Mengen Chlor intensiv blau gefärbt. Ich ward hierdurch veranlafst, das Verhalten des Guajak's zu Jod zu prüfen. Wurden weingeistige Lösungen von Guajak und Jod vermischt, so trat in den meisten Fällen keine Färbung, in einigen eine schmutzig-grünliche Farbe ein; erst auf Zusatz von Wasser erfolgt Bläuung. Ein Zusatz von Lösungen neutraler Salze verhindert die Bläuung nicht; sie trat aber nicht ein, wenn vor dem Wasserzusatz ein Tropfen Säure zugegeben wurde.

Versetzt man eine mittelst Eisenchlorid gebläute Guajaktinctur mit einer Lösung von Natriumhyposulfit, so zeigt sich die in der ersten Mittheilung erwähnte violette Färbung besonders schön; sie verschwindet indessen noch viel rascher und hinterläfst eine völlig farblose Flüssigkeit. Eine mit Zink digerirte wässerige schweflige Säure, in welcher man nach Koene's Versuchen Hyposulfit und Sulfit von Zink anzunehmen hätte, bringt in der durch Eisenchlorid gebläuten Guajaktinctur ebenfalls sogleich Entfärbung hervor, ohne dafs jedoch violette Färbung vorherginge. Unveränderte schweflige Säure bewirkt die Entfärbung viel langsamer.

Die Eigenschaft der Guajaktinctur, durch die geringsten Mengen salpetriger Säure gebläut zu werden, habe ich zur Nachweisung eines Salpetersäuregehalts der Schwefelsäure benutzt. Man braucht nur eine Messerspitze voll Eisenfeilspäne in einem Probirglas mit der concentrirten Säure zu übergiefsen und die beim Erwärmen entweichenden Gase in Guajaktinctur zu leiten. Reine Schwefelsäure bewirkt unter diesen Verhältnissen keine Bläuung.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Guajakharz mit prächtig rother Farbe auf. Die Lösung wird durch Wasser violett gefällt. Zusatz von Weingeist bewirkt zuerst eine violettblaue, bei mehr Weingeist schmutzig blaugrün werdende Färbung.

---

7. Ueber Mischungen von Aether mit Weingeist und Wasser.

Versetzt man eine Mischung von Weingeist und Aether mit Wasser, so bilden sich bekanntlich nach Zusatz einer genügenden Wassermenge zwei Schichten, welche beide die

drei Flüssigkeiten enthalten. Fährt man mit dem Wasserzusatz fort, so ändert sich die Zusammensetzung der beiden Schichten derart, dafs die untere Schichte durch Aufnahme von Wasser und Verlust von Aether stets ihr spec. Gewicht vergröfsert, während die obere Schichte durch Aufnahme von Aether und Verlust von Weingeist stets an Eigenschwere abnimmt. Untersuchungen, welche angestellt wurden, um zu erfahren, ob bei diesen verwickelten Verhältnissen die Aenderungen bei allmäligem Wasserzusatz vielleicht auf einfache gegenseitige Verhältnisse zurückzuführen seien, führten mich zu Resultaten, welche es verdienten, hier mitgetheilt zu werden. — Es sollen hier nur einige Bestimmungen des spec. Gewichts von Mischungen von Wasser und Aether und Aether und Weingeist, welche ich nebst denen von Wasser und Weingeist zu diesen Untersuchungen nöthig hatte, erwähnt werden.

Eine bei 12° gesättigte Lösung von Aether in Wasser zeigt ein spec. Gewicht von 0,983. Es stimmt diefs mit Boullay's Angabe, dafs das Wasser $^{1}/_{14}$ Aether aufnehmen könne. Bei einem spec. Gewicht des Aethers von 0,729 würde sich hiernach das Gewicht der Lösung zu 0,982 berechnen. Bei höherer Temperatur ist der Aether weniger in Wasser löslich und die bei 12° gesättigte Lösung zeigt daher ein ganz ähnliches Verhalten, wie eine wässerige Coniinlösung; sie trübt sich schon bei der Wärme der Hand.

Von Mischungen von Aether (0,729) und Weingeist (0,809) wurde von den folgenden das spec. Gewicht bestimmt :

pC. Alkohol :	spec. Gewicht :
10	0,737
30	0,756
40	0,765
60	0,779
70	0,786
90	0,801.

Diesen Werthen entspricht die Interpolationsformel:

$$D = 0,729 + 0,000966\ p - 0,00000222\ p^2.$$

Die folgende Tabelle über das specifische Gewicht von Aether-Alkoholmischungen ist nach dieser Formel berechnet:

pC. Alkohol	spec. Gew.	pC. Alkohol	spec. Gew.
5	0,734	55	0,775
10	0,738	60	0,779
15	0,742	65	0,782
20	0,747	70	0,786
25	0,752	75	0,789
30	0,756	80	0,792
35	0,760	85	0,796
40	0,765	90	0,800
45	0,768	95	0,804.
50	0,772		

Die Interpolationsformel

$$D = 0,809 - 0,000733\ p - 0,00000111\ p^2$$

giebt das spec. Gewicht aus dem Procentgehalt an Aether.

Bern, Ende April 1859.

Ueber die Krystallform des Faujasits;

von Dr. *Adolph Knop.*

Vielfach wiederholte Excursionen nach Annerod bei Giefsen, auf denen ich Gelegenheit fand recht gute Krystalle des Faujasits aus dem zeolithreichen blasigen Basalte zu sammeln, so wie eine Suite von Faujasitkrystallen vom Lüzelberge bei Safsbach am Kaiserstuhl, welche sich in der hiesigen academischen Sammlung befindet, haben mich in den Stand gesetzt, die Krystallform des genannten Minerals genauer zu prüfen.

Nach den Bestimmungen und Messungen der Herren de Drée und Descloizeaux*) ist die Krystallgestalt des Faujasits bisher fast allgemein für eine tetragonale Pyramide mit Winkeln von 105° 30′ und 111° 30′ gehalten worden. Blum**) hat dagegen den Faujasit als ein regulär krystallisirtes Mineral aufgeführt, welches in der Gestalt des Octaëders und in hemitropischen Zwillingen nach O vorkomme.

Die Krystalle von Annerod werden selten mit glänzenden Flächen angetroffen. Gewöhnlich sind sie durchscheinend und mit einem bläulichen Reif, etwa wie blaue Pflaumen, überzogen. Sie treten entweder einzeln, oder zu Gruppen verwachsen, häufig auch Drusen bildend, in den Blasenräumen eines in den ersten Stadien der Zersetzung sich befindenden blasigen Basaltes auf und lassen in der Regel die hemitropische Zwillingsbildung nach den Flächen O erkennen. Ueberhaupt aber ist an den Krystallen von Annerod nichts bemerkbar, was auf eine tetragonale Symmetrie in der Ausbildung ihrer Formen hindeutete. Der Faujasit ist ziemlich deutlich nach den Flächen eines Octaëders spaltbar; doch ist es mir nicht gelungen, Messungen mit dem Reflexionsgoniometer an Spaltungsstücken auszuführen. Spaltungslamellen, welche die blau bereifte Oberfläche des Krystalls trugen, zeigten sich unter dem Mikroscope bei starker Vergröfserung mit einer grofsen Anzahl kleiner *kugelförmiger* mineralischer Parasiten bedeckt, welche nach ihrem Verhalten im polarisirten Lichte auf einem dünnen, farbig polarisirenden Gypsplättchen dadurch, dafs sie keine Farbenveränderung hervorriefen, ihre amorphe Beschaffenheit beurkundeten. Dieses Verhalten war um so sicherer zu beobachten, als der Faujasit ebenfalls keine Aenderung der Farbe des

*) Ann. d. Mines IV. Sér. T. I, p. 395.

**) Lehrb. d. Orykt.

Gypsplättchens im polarisirten Lichte verursachte und bei seiner regulär scheinenden Krystallform die Ansicht von seiner wirklich regulären Krystallisation bekräftigte. Dieses optische Verhalten des Faujasits stimmt vollkommen mit den neueren Beobachtungen des Herrn Descloizeaux*) überein. Zur Prüfung nahm ich ein Spaltungsstück, welches parallel einer Octaëderfläche, unter dem Mikroscope das Licht in der Richtung einer hexaëdrischen Axe durchlassen mufste. Die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes konnte demnach in keiner Weise mit der optischen Axe eines etwa vorauszusetzenden einaxigen Krystalls mit absoluter Hauptaxe zusammenfallen.

Die Krystalle vom Kaiserstuhl verhielten sich optisch ganz gleich. Ihre Oberfläche ist meist demantartig - glasglänzend, aber unter dem Mikroscope sieht man die Ebenheit derselben, so wie derer von Annerod, durch kleinere hervorragende Octaëderflächen unterbrochen, als ob die gröfseren Krystalle durch parallele Aggregation kleinerer gewachsen seien, welche eine geringe Axendivergenz besitzen. Durch dieses Verhalten der Krystallflächen wird zwar die Lebhaftigkeit des Glanzes nicht sehr beeinträchtigt, wohl aber die Schärfe ihrer Spiegelbilder, welche in der That so vielfach zusammengesetzt und verwaschen hervortraten, dafs die Genauigkeit der Winkelmessungen am Reflexionsgoniometer dadurch wesentlich leiden mufste. Doch war es möglich, ein

*) Ann. d. Mines V. Sér., XIV, p. 419. »Ce minéral avait été décrit, à l'époque de sa découverte, comme cristallisant en octaèdre à base quarrée voisin de l'octaèdre régulier; mais ses cristaux ayant toujours des faces un peu arrondies, les mesures d'angles n'ont jamais pu être prises avec une grande exactitude. Deux petits octaèdres que j'ai taillés sur un ou sur deux angles ne m'ont pas paru avoir d'action regulière sur la lumière polarisée, soit parallèle, soit convergente; il est donc très-probable que leur forme primitive appartient réellement au système cubique.«

mittleres helleres Bild einer intensiv leuchtenden Lichtquelle von seitlichen weniger hellen Bildern zu unterscheiden. Jenes wurde bei den Messungen ins Auge gefafst. Die Messungen selbst wurden theils des Abends beim Scheine einer Moderateurlampe, theils bei Tage in einem dunkeln Zimmer, in welches durch ein im Laden angebrachtes Loch ein Sonnenstrahl fiel, ausgeführt.

Bei genauerer Betrachtung, am besten mit der Loupe, kann man sich leicht davon überzeugen, dafs die Form der Faujasitkrystalle nicht die eines regulären Octaëders, sondern die eines sehr flachen, dem Octaëder genäherten Ikositetraëders ist. An einzelnen Krystallen vom Kaiserstuhl waren alle Kanten dieser Gestalt sogar ziemlich scharf ausgebildet. An den Krystallen von Annerod dagegen, so wie an den meisten vom Kaiserstuhl finden sich die hexaëdrischen Ecken des Ikositetraëders durch mehr oder weniger gut ausgebildete Octaëderflächen abgestumpft. Diese erzeugen alsdann gleichseitige Dreiecke, welche mit ihren Ecken in die Ecken des Mittelkrystalls am Ikositetraëder fallen. Diese combinirten Octaëderflächen sind zwar an einigen Krystallen ziemlich glatt, aber nicht glänzend, am wenigsten spiegelnd, vielmehr pflegen sie wie in Figur 9 angedeutet ist stark gestreift zu sein, wie von einem oscillatorischen Wachsthum der Form herrührend, wobei die Regelmäfsigkeit ihrer Dimensionen oft bedeutend beeinträchtigt worden ist. In letzterem Falle findet man die Octaëderflächen an den Krystallen von Annerod oft von kreideweifser Farbe, welche scheinbar daher rührt, dafs die oben erwähnten parasitischen Kügelchen eines fremden, amorphen Minerals sich an den Rauhheiten der O-Flächen besonders copiös abgesetzt haben.

Zur Messung wurden die besten Krystalle vom Kaiserstuhl benutzt. Die gemessenen Kanten A sind diejenigen,

welche die octaëdrischen Ecken mit denen des Mittelkrystalls verbinden.

Krystall I.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	293° 49′	66° 11′	4)	95° 12′	66° 13′
	2)	227° 40′	66° 9′	5)	28° 45′	66° 27′
	3)	161° 25′	66° 15′			

Mittel 66° 15′; Kantenwinkel **113° 45′** im Mittel.

Krystall II.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	293° 16′	66° 44′	4)	93° 37′	66° 49′
	2)	226° 56′	66° 20′	5)	27° 0′	66° 37′
	3)	160° 26′	66° 30′			

Mittel 66° 37′; Kantenwinkel **113° 24′**.

Krystall III.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	294° 37′	65° 23′	4)	96° 11′	66° 37′
	2)	228° 50′	65° 47′	5)	30° 30′	65° 41′
	3)	162° 48′	64° 2′			

Mittel 65° 30′; Kantenwinkel **114° 30′**.

Krystall IV.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	298° 0′	62° 0′	6)	97° 0′	66° 14′
	{2)	295° 30′	64° 30′	7)	30° 46′	66° 4′
	{3)	295° 16′	64° 44′	8)	324° 50′	65° 56′
	4)	229° 0′	66° 16′	9)	259° 22′	65° 28′
	5)	163° 14′	65° 46′	10)	193° 30′	65° 52′

Mittel 65° 39′; Kantenwinkel **114° 21′**.

Krystall V.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	294° 40′	65° 20′	6)	33° 15′	65° 20′
	{2)	229° 27′	65° 13′	7)	327° 58′	65° 17′
	{3)	229° 24′	65° 16′	8)	262° 22′	65° 36′
	4)	163° 52′	65° 32′	9)	197° 0′	65° 22′
	5)	98° 35′	65° 17′	10)	131° 30′	65° 30′

Mittel 65° 22′; Kantenwinkel **114° 38′**.

Krystall VI.		Abgelesen	Diff.		Abgelesen	Diff.
	1)	294° 22′	65° 38′	2)	228° 40′	65° 42′

Mittel 65° 35′; Kantenwinkel **114° 20′**.

Die Krystalle V und VI zeigten die relativ deutlichsten Spiegelbilder; besonders V, defshalb glaubte ich dem unter V gefundenen mittleren Winkel am meisten Zutrauen schenken zu dürfen und führte anstatt des Mittels aus den gefundenen Mitteln der Reihen I bis VI, welches 114° 10′ 30″ beträgt, die Rechnung zur Bestimmung des Parametercoëffi-

cienten m des Ikositetraëders mit dem Winkel A = 114° 38′ aus.

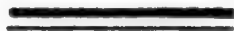
Es bestimmt sich nach der Formel :

$$m = \operatorname{tg} \alpha, \quad \text{wenn } \cos \alpha = \operatorname{cotg} \tfrac{1}{2} A$$

$$m = 1{,}1963.$$

Das Parameterverhältnifs des dem Faujasit eigenthümlichen Ikositetraëders ist demnach wohl 1,2 : 1 = $^6/_5$: 1, das Ikositetraëder selbst ⅚ O ⅚ (siehe Figur 8). Dieser Form entspricht ein Kantenwinkel A = 114° 44′, welchem die directen Messungen in Anbetracht ihrer schwierigen Ausführbarkeit ziemlich nahe kommen.

Manche Krystalle des Faujasits scheinen auch in der Richtung von den octaëdrischen zu den hexaëdrischen Ecken sehr stumpfwinkelig gebrochene Ikositetraëderflächen mit abgerundeten Kanten zu besitzen und in diesem Falle sich einem sehr flachen Hexakisoctaëder mit octaëdrischem Typus zu nähern.



Verbesserter Apparat zur Darstellung von chemisch reiner Fluorwasserstoffsäure;

von Dr. *H. Briegleb.*

Diese von mir getroffene Vorrichtung hat sich bei mehrjährigem Gebrauche vollkommen bewährt; sie liefert chemisch reine Fluorwasserstoffsäure, ohne weitere Gefäfse aus Platin zu erfordern, als eine in jedem Laboratorium vorhandene und noch zu vielen anderen Arbeiten verwendbare Platinschale.

Der Apparat besteht aus einer bleiernen Retorte, deren Helm abnehmbar ist und aufgekittet werden kann. Die dazu gehörige Vorlage ist eine Büchse aus Blei, mit einem seitlichen Tubulus, in welchen der Retortenhals einmündet. Der Deckel der Vorlage ist jedoch nicht flach, sondern kegelförmig erhöht, und trägt auf seinem obersten Theile eine Luftableitungsröhre aus Blei. In diese Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der zu erhaltenden Säure, gefüllte Platinschale und verkittet nun alle Fugen. Die kegelförmige Form des Deckels der Vorlage verhindert das Hinabfallen von bleihaltiger Flufssäure in die Platinschale; die wenigen Tropfen, welche sich an dem Deckel condensiren, rieseln nun an den Seitenwänden der Vorlage hinab. Aus demselben Grunde wird die flüssige Säure, die aus dem Retortenhalse abtröpfelt, ebenfalls von der Platinschale ferngehalten, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist. Die Platinschale steht auf einem ringförmigen, über den Boden der Vorlage erhöhten Kranz, um eine Verrückung ihrer Lage und eine zu grofse Annäherung an die Wände der Vorlage zu verhindern. Das die Mischung enthaltende Entwickelungsgefäfs, der untere Theil der Retorte nämlich, ist weit und flach; es wird auf ein Sandbad gestellt und mittelst Kohlenfeuers geheizt. Die in den Laboratorien gewöhnlich angewendeten Kohlenbecken in Verbindung mit einem Sandbade geben gerade die richtige Hitze; man hat durchaus nicht zu fürchten, dafs das Blei schmelze. Mit einer Retorte, die 200 Grm. der Flufssäuremischung fafst, kann man in drei Stunden eine Operation beendigen. Als Kitt dient am besten ein fetter Kitt mit Gyps vermischt. Die Art, wie der Helm mit dem Bodenstück der Retorte verbunden ist, erhellt aus Figur 10. Diese Verbindungsstelle läfst am leichtesten etwas Flufssäuredampf entweichen; daher mufs man sie sehr sorgfältig verkitten

und auch wohl während der Operation hie und da nachkitten. Die Vorlage wird zur Abkühlung in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt. Nach der Operation findet man eine reine starke Säure in der Platinschale, und eine geringe Menge unreiner Säure auf dem Boden der Vorlage. Da die Menge der letzteren hauptsächlich von der Quantität an hygroscopischem Wasser, welches die angewendete Schwefelsäure enthielt, herrührt, so ergiebt sich, dafs bei diesem Apparat ganz besondere Aufmerksamkeit auf die gehörige Concentration der anzuwendenden Schwefelsäure zu richten ist, um diesem Verluste vorzubeugen. Mit Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregel ist die Menge dieser übertropfenden Säure so gering, dafs man selbst die abwärts geneigte Stellung des Retortenhalses nicht gegen die in diesem Falle rationellere, aber unbequemere aufwärts geneigte Stellung zu vertauschen nöthig finden wird. Einen Austritt von Flufssäuredämpfen aus dem Luftableitungsrohr habe ich nur höchst selten bemerkt. Will man ein aufzuschliefsendes Mineral direct den Dämpfen der Flufssäure aussetzen, so geschieht auch diefs leicht in diesem Apparate.

Ueber das Chrombromid.

Das Chrombromid, Cr^2Br^3, im wasserfreien Zustande ist noch nicht dargestellt, wenigstens nicht beschrieben worden. Ich habe darüber von Hrn. Bauck einige Versuche machen lassen, die zeigten, dafs es sich auf dieselbe Weise und eben so leicht wie das Chlorid darstellen läfst. Man formt aus Chromoxyd, Kohle und Stärkekleister kleine Stangen, trocknet sie, glüht sie in einem bedeckten Tiegel aus, füllt sie noch

warm in ein böhmisches Rohr und erhitzt dieses zum starken Glühen, während man den Dampf von wasserfreiem Brom hindurchleitet. Ein Theil des Bromids sublimirt sich dabei jenseits der Oxydmasse, ein anderer bleibt in und unter derselben in Krystallschuppen zurück, die aber leicht davon zu trennen sind.

Das Chrombromid bildet schwarze, halb metallglänzende hexagonale Krystallschuppen, die mit olivengrüner Farbe durchscheinend sind und in einer gewissen Richtung einen schwachen Dichroïsmus von Roth zeigen. Beim Zerreiben wird es gelbgrün, in welcher Pulverform sich stets auch ein kleiner Theil bei der Bereitung sublimirt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in grünes Oxyd. In Wasser ist es ganz unlöslich. Von den Alkalien wird es leichter zersetzt, als das Chlorid. In Wasserstoffgas wird es schon bei gelindem Erhitzen zu weifsem Bromür reducirt, welches an der Luft rasch zu grünem Bromid zerfliefst. Zuweilen entsteht bei der Bereitung des Bromids eine kleine Menge Bromür, was dann, wie bei dem Chlorür, veranlafst, dafs beim Uebergiefsen der Masse mit Wasser alles Bromid mit grüner Farbe aufgelöst wird. Nach Hrn. Bauck's Beobachtung zerfliefst violettes Chlorid, auf Zinn (Stanniol) gelegt, sehr rasch zu einer grünen Lösung unter Zerfressung des Zinns. Dieselbe Eigenschaft fand er bei dem Bromid. Offenbar beruht diefs auf der Bildung einer kleinen Menge von Chlorür oder Bromür, die dann das Zerfliefsen des übrigen Chlorids oder Bromids in der Luftfeuchtigkeit veranlafste.

Um sicher zu sein, dafs das so dargestellte Chrombromid nicht etwa ein Oxybromid sei, machte Hr. Bauck die Analyse davon, indem er es mit caustischer Natronlauge, bereitet mit Natrium, zersetzte und das Brom als Bromsilber fällte. Er fand :

		berechnet nach Cr^2Br^3
Chrom	18,87	18,20
Brom	82,10	81,80
	100,97	100,00.

W.

Einwirkung des Jodäthyls auf essigsaure, ameisensaure und oxalsaure Salze;

nach *Schlagdenhauffen* *).

Die essigsauren Salze von Kali, Baryt, Blei, Quecksilber und Silber werden bei dem Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zersetzt; es bilden sich Jodmetall und essigsaures Aethyl. Auf die ameisensauren Salze dieser Metalle wirkt Jodäthyl weniger leicht ein; die wechselseitige Einwirkung wird durch die Anwesenheit einer gewissen Menge Alkohol begünstigt. Auch die oxalsauren Salze bilden unter denselben Umständen Jodmetall, aber das zweite Product der Einwirkung, oxalsaures Aethyl, kann sich nicht bilden, da bei der hohen Temperatur des Versuches die Oxalsäure zu Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt wird; die Röhren zerplatzen beim Oeffnen mit heftiger Detonation.

*) Im Auszug aus Compt. rend. XLVIII, 576.

Ausgegeben den 25. August 1859.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

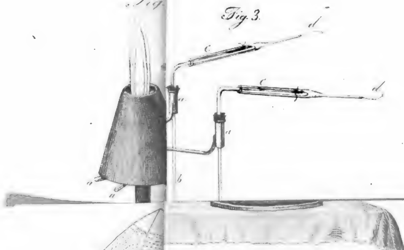


Fig.
Fig. 3.
d
c
a
b

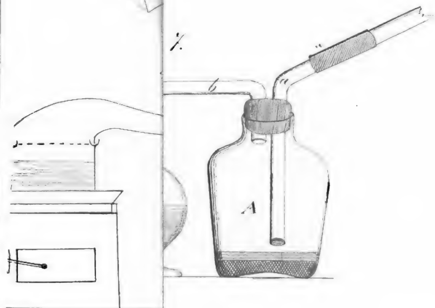

7.
b
a
A

image not available

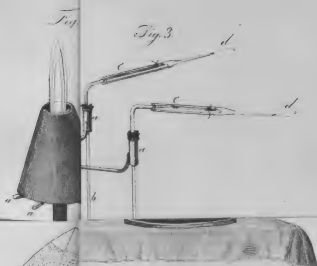
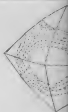


Fig.
Fig. 3.
c
d
a
b



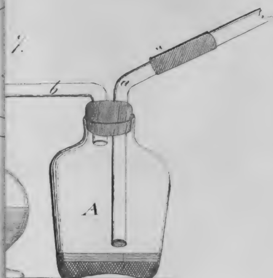

b
a
A

image
not
available

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1859.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXVI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

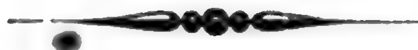
LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1859.

Inhaltsanzeige des CXII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXII. Bandes erstes Heft.

Ueber das Verhalten der Aldehyde zu Säuren;

von *Anton Geuther* und *R. Cartmell.*

Es hat bereits früher der Eine von uns nachgewiesen *), dafs die Aldehyde fähig sind, direct sich mit wasserfreien organischen Sauerstoffsäuren zu verbinden (1 At. Aldehyd mit 2 At. Säure), und hat dabei auf die Möglichkeit der Existenz einer grofsen Anzahl von Verbindungen hingewiesen, welche mit den resp. Glycolen gleich zusammengesetzt sind. Ununtersucht blieb damals das Verhalten der Aldehyde zu anorganischen wasserfreien Säuren, vozüglich zu Wasserstoffsäuren. Zur Erforschung dieser Verhältnisse haben wir gemeinschaftlich nachstehende Versuche angestellt.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung diente das

Acroleïn.

Seit der schönen Untersuchung Redtenbacher's **) „über die Zerlegungsproducte des Glyceryloxyds durch trockene Destillation“, in welcher er die Natur und Zusammensetzung des Acroleïn's kennen lehrte, scheint sich kein Chemiker mit

*) Diese Annalen CVI, 249.

**) Diese Annalen XLVII, 113.

diesem, durch seinen die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch characterisirten und zugleich defshalb gefürchteten Körper beschäftigt zu haben.

Der Weg, den wir zu seiner Darstellung einschlugen, ist der von Redtenbacher angegebene, durch Destillation des Glycerins mit saurem schwefelsaurem Kali. Wir haben nur insofern eine Modification dabei angebracht, indem wir zu dem Gemische eine bestimmte Menge Sand setzten zur Verhütung des Schäumens. Folgendes Verfahren gab uns gute Resultate : Man mischt 1 Theil dicksyrupartiges Glycerin mit 2 Theilen fein zerriebenen sauren schwefelsauren Kali's in einer Kochflasche und fügt allmälig 3 Th. trockenen Sandes dazu, indem man das Ganze durch Schütteln so innig als möglich mengt. Es ist gut, nicht mehr als 60 Grm. Glycerin auf einmal anzuwenden, weil sonst die zur Ausnutzung des Gemisches erforderliche Wärme nicht bis in das Innere sich verbreiten kann; eben so wenig ist die Anwendung von mehr Sand zu empfehlen, da um gute Ausbeute zu bekommen nothwendig ist, dafs während des Erhitzens die ganze Masse dickflüssig wird, wodurch ein inniges Mengen des Glycerins und des sauren schwefelsauren Kali's zu Stande kommt. Die Kochflasche, welche mit dem Gemisch bis zu zwei Drittheilen gefüllt sein kann, wird nun, nachdem man sie mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbunden hat, auf einem Drahtnetz dem freien Feuer ausgesetzt. In die Vorlage giebt man einiges Bleioxyd, um einen Theil der mit dem Acroleïn übergehenden Säure sogleich zu binden. Nach beendeter Destillation rectificirt man sofort das erhaltene Product, welches aus einem sauren, viel Acroleïn gelöst enthaltenden Wasser und einer aufschwimmenden öligen Schichte Acroleïn besteht, im Wasserbade mit Anwendung eines nicht zu weiten, gut abzukühlenden Glasrohrs und fängt das Uebergehende in einem abermals mit etwas Bleioxyd versehenen kleinen

Kölbchen auf. Der gröfste Theil des Wassers und der Säure bleibt zurück. Diese rasche Trennung des Acroleïns von letzterer ist nothwendig, da freie Säure zur raschen Verharzung desselben viel beiträgt. Um das Acroleïn *wasserfrei* zu erhalten, destillirt man es abermals aus dem Wasserbade mit Hülfe des nämlichen gut zu kühlenden Glasrohrs in ein mit Bleioxyd und Chlorcalciumstücken versehenes Kölbchen, worin es, gut verschlossen, 24 Stunden stehen bleibt. Eine erneute Rectification aus dem Wasserbade liefert reines wasserfreies Acroleïn.

Zu den folgenden Versuchen haben wir immer auf diese Weise dargestelltes Acroleïn verwandt.

I. *Acroleïn und Salzsäure.* — Leitet man trockenes Salzsäuregas in wasserfreies, durch Stehen in kaltem Wasser kühl gehaltenes Acroleïn, so wird ersteres vollständig unter Wärmeentwickelung und Volumvermehrung absorbirt. Das leichtflüssige Acroleïn wird allmälig dickflüssiger, ohne seine Klarheit zu verlieren. Erst ganz kurz vor dem Punkte der völligen Sättigung mit Salzsäure, oder zugleich mit seinem Eintritt zeigt es ein durch eine geringe Wasserausscheidung bewirktes Opalisiren. Strömt das Salzsäuregas unabsorbirt hindurch, so ist die Einwirkung als beendet zu betrachten. Ein erstesmal nahmen $5^1/_2$ Grm. Acroleïn $3^1/_2$ Grm. Salzsäure auf, ein anderesmal 21 Grm. Acroleïn 14 Grm. Salzsäure.

Das dickölige Product wascht man nun so lange und ziemlich rasch mit viel kaltem Wasser, bis letzteres keine saure Reaction mehr zeigt. Dadurch wird die überschüssige Salzsäure sowohl, als noch etwas vorhandenes Acroleïn entfernt. Hierauf entwässert man die erhaltene Substanz über Schwefelsäure bei warmer Zimmertemperatur. Es scheint unmöglich, die Substanz im Wasserbade trocknen zu können, selbst wenn man einen Wasserstoff- oder Kohlensäuregasstrom dabei anwendet. Bei zwei derartigen Versuchen trat

immer eine starke Entwickelung von Acroleïn und Salzsäure auf, während das Zurückbleibende sich immer dunkler färbte und allmälig verharzte. Das über Schwefelsäure entwässerte Product verwandelt sich nach und nach in eine verfilzt-sammtartige weifse Krystallmasse. Die Analyse derselben gab folgende Resultate :

I. 0,2125 Grm. einer ersten Bereitung lieferten 0,3065 Chlorsilber.

II. 0,3430 Grm. einer zweiten Bereitung lieferten 0,4950 Kohlensäure und 0,1835 Wasser.

III. 0,2622 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,3820 Chlorsilber.

0,3415 Grm. derselben Bereitung gaben 0,4933 Grm. Kohlensäure und 0,1730 Grm. Wasser.

Daraus leiten wir für die Verbindung die Formel $C^6H^4O^2$, HCl ab.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C^6	38,92	—	39,35	39,29
H^5	5,41	—	5,94	5,62
Cl	38,37	35,62	—	36,04
O^2	17,30	—	—	—
	100,00.			

Der Grund, warum der Chlorgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde und der Kohlenstoff entsprechend zu hoch, mag wohl in dem Umstand liegen, dafs der Verbindung etwas Acroleïn in einer harzartigen Modification (Disacryl) beigemengt war, eine Vermuthung, für welche sehr die thatsächlich leichte Entstehung solcher Modificationen spricht.

Das *salzsaure Acroleïn* stellt bei gewöhnlicher Temperatur schneeweifse, sammtartig schimmernde, nadelförmige Krystalle dar, welche bei 32° C. zu einem fast farblosen dicken Oel schmelzen, welches erst nach längerer oder kürzerer Zeit

wieder krystallisirt. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht mehr an Acroleïn, vielleicht mehr an schwach ranziges Fett erinnernden Geruch und Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nach deren Verdunsten es ölartig zurückbleibt. In Wasser ist es unlöslich, es kann im reinen Zustande damit ohne merkbare Veränderung gekocht werden. Eben so unveränderlich zeigt es sich gegen verdünnte Alkalien. Mit wässerigem Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbade erhitzt verwandelt es sich allmälig in Salmiak und Acroleïn-Ammoniak. Es verbindet sich in alkoholischer Lösung nicht mit Platinchlorid und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nur sehr langsam. Für sich destillirt zersetzt es sich in Salzsäure und Acroleïn.

Concentrirte Salzsäure löst es unter Bräunung auf und entbindet daraus Acroleïn. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler Farbe und entwickelt bei gelinder Erwärmung rauchendes Salzsäuregas. Verdünnte Schwefelsäure entbindet daraus Acroleïn; eben so löst es verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung von Acroleïn. Concentrirte kochende Salpetersäure löst es unter Entwickelung rother Dämpfe. Essigsäure wirkt nicht zersetzend darauf ein; sie löst etwas unverändert auf, was beim Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden wird.

Mit alkoholischer Kalilösung in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit im Wasserbade erhitzt, liefert es Chlorkalium neben einem farblosen harzartigen Körper, der in Alkohol gelöst bleibt. Man erhält ihn, wenn man den vom Chlorkalium abfiltrirten Alkohol mit Salzsäure neutralisirt zur Trockne verdunstet und abermals mit Alkohol auszieht. Er ist wahrscheinlich identisch mit einem Acroleïnharz. — In äquivalenter Menge mit Aldehyd-Ammoniak in alkoholischer Lösung im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt, liefert es viel Salmiak. Nach dem Verdunsten des Alkohols

bleibt eine braune flüssige Masse zurück, zerflossenem Aldehyd-Ammoniak ähnlich. Dieser Versuch wurde angestellt, die Bildung von Doppelaldehyden zu versuchen.

Mit Kalihydrat erhitzt entwickelt es Wasserstoffgas, während ein öliger Körper destillirt, der zu prächtigen farblosen Krystallen erstarrt. Es ist diefs *Metacroleïn*.

Metacroleïn. — Zur Darstellung des Körpers, den wir mit diesem Namen belegen, weil er in einem ganz ähnlichen Verhältnifs zu dem Acroleïn steht, als das Metaldehyd zum Aldehyd, mischt man in einem Retörtchen etwa gleiche Theile fein gepulvertes Kalihydrat und salzsaures Acroleïn zusammen und erwärmt. Bei mäfsiger Temperatur schon beginnt die Einwirkung und man thut gut, alsdann sogleich das Feuer zu entfernen und die Vorlage gut zu kühlen, da die frei werdende Wärme hinreicht, die Reaction bis zu Ende fortzusetzen. Es geht neben Wasser ein ölförmiger Körper über, welcher der Hauptsache nach zu prächtigen Krystallen erstarrt. Ein Theil davon indefs bleibt flüssig, und diefs ist eine Lösung der Krystalle in wenig von einem farblosen Oele, welches sowohl, als die bei der Reaction auftretende Wasserstoffgasentwickelung, als secundäre Zersetzungsproducte durch das Kalihydrat zu betrachten sind. Durch Erkalten des Oels auf 0° kann man fast alle darin gelöst enthaltenen Krystalle ausgeschieden erhalten. Nachdem nun die Haupteinwirkung vorüber ist, setzt man das Retörtchen auf ein Sandbad, um das noch im Kalihydrat Zurückgebliebene völlig überzudestilliren. Es erscheint in Form von öligen Tropfen, welche im Retortenhalse schon prächtig krystallinisch erstarren und nichts mehr von jenem zuerst mit übergegangenem farblosem Oele anhängend zeigen. Das so erhaltene Destillat ist vollkommen weifs und rein. Die Analyse desselben, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet worden war, gab folgende Zahlen :

0,2435 Grm. lieferten 0,5700 Grm. Kohlensäure und 0,1640 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C^6	64,29	63,9
H^4	7,14	7,4
O^2	28,57	—

Daraus folgt also, dafs die erhaltene krystallisirte Substanz ihrer Zusammensetzung nach identisch mit Acroleïn, also ein polymeres Acroleïn ist, das wir mit dem Namen *Metacroleïn* belegt haben. Der Vorgang bei der Bildung läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$C^6H^4O^2 . HCl + KO . HO = C^6H^4O^2 + KCl + 2\,HO.$$

Das Metacroleïn ist also ein in prächtigen farblosen Krystallen sich darstellender Körper, mag dasselbe vorher geschmolzen, oder in Alkohol und Aether, worin es sich sehr leicht löst, vorhanden gewesen sein. Die Krystalle bilden sehr lange Nadeln, vorzüglich wenn geschmolzenes Acroleïn in Röhren erstarrt, an deren Wandung man es hat herumfliefsen lassen. Sie haben im Aussehen grofse Aehnlichkeit mit denen des Acetamids. Sie besitzen einen eigenthümlichen gewürzhaften, nur entfernt an Acroleïn erinnernden Geruch und anfangs kühlenden, dann etwas brennenden Geschmack. Sie sind leichter als Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 50° C., ihr Erstarrungspunkt etwa bei 45° C. Noch vor dem Schmelzen beginnen sie sich in geringer Menge zu verflüchtigen, wefshalb das Metacroleïn mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann.

Unterwirft man dasselbe für sich einer wiederholten Destillation, so steigt das Thermometer allmälig bis auf 170°. Hierbei tritt indessen theilweise Zersetzung ein, es bildet sich viel gewöhnliches Acroleïn, in welchem das unverändert mit übergegangene Metacroleïn gelöst bleibt, wefshalb das Destillat nicht wieder erstarrt. Wasser aber scheidet letzteres

daraus krystallinisch ab, während es ersteres löst. In der Retorte blieb etwas eines in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen gelben Harzes. Demnach erleidet das Metacroleïn durch Wärme die nämliche Veränderung, wie das Metaldehyd, welches auch in verschlossenen Röhren erhitzt in gewöhnliches übergeht.

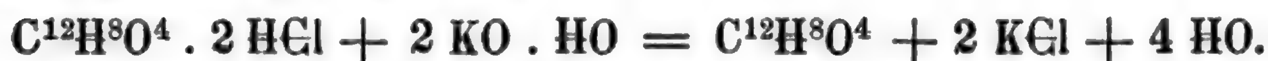
Das Metacroleïn ist unlöslich in kaltem Wasser, nur sehr wenig in warmem, sehr leicht löst es sich dagegen in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Wasser es krystallinisch ab. Verdünnte Alkalien verändern es nicht; mit Kalihydrat aber von Neuem destillirt, zersetzt es sich theilweise unter Wasserstoffgasentwickelung in ein farbloses Oel, unzweifelhaft das nämliche, welches bei seiner Bildung anfänglich mit übergeht und den nämlichen Verhältnissen seine Entstehung verdankt.

Die Krystalle, auf kalte mäfsig concentrirte Salzsäure gebracht, gerathen in lebhaft rotirende Bewegung und verschwinden allmälig, beim Erwärmen sogleich, indem sie sich in gewöhnliches Acroleïn verwandeln. Eben so wirkt Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle sogleich unter Wärmeentwickelung und Entbindung von Acroleïn, von dem ein Theil durch Zersetzung die Säure bräunt. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt sie ebenfalls allmälig in gewöhnliches Acroleïn. Essigsäure löst das Metacroleïn leicht unverändert auf, aus welcher Lösung Wasser es nicht, wohl aber Natronlauge abscheidet.

Mit wässeriger ammoniakalischer Silberlösung gekocht, reducirt es dieselbe nur in sehr geringem Grade, ebenso, wenn alkoholische Lösungen angewandt werden.

Wird trockenes Chlorwasserstoffgas über in einer Kugelröhre befindliches Metacroleïn geleitet, so wird ersteres unter Erwämung absorbirt. Das Metacroleïn wird flüssig und verwandelt sich in die beschriebene Verbindung von salzsaurem Acroleïn.

Auf dieses Verhalten hin könnte man auch annehmen, dafs in dem salzsauren Acroleïn wirklich das Metacroleïn und nicht das gewöhnliche enthalten sei. Die Formel der salzsauren Verbindung würde dann, wenn man die des Metacroleïns als $C^{12}H^{8}O^{4}$ annähme, $C^{12}H^{8}O^{4} . 2\,HCl$ sein, und der Hergang bei der Bildung des Metacroleïns nach folgender Gleichung verlaufen:



$$C^{12}H^{8}O^{4} . 2\,HCl + 2\,KO . HO = C^{12}H^{8}O^{4} + 2\,KCl + 4\,HO.$$

II. *Acroleïn und Jodwasserstoffsäure.* — Läfst man trockenes Jodwasserstoffgas zu wasserfreiem Acroleïn treten, so findet vollständige Absorption des ersteren unter sehr starker Erhitzung statt. Die Reaction ist so heftig, dafs, wenn die wasserfreie Jodwasserstoffsäure auf die Oberfläche des Acroleïns tritt, also beide Körper gasartig auf einander wirken, ein Zischen entsteht, dem vergleichbar, welches rothglühendes Eisen in Wasser getaucht bewirkt. Die Flüssigkeit bräunt und verdickt sich allmälig immer mehr, die Gasleitungsröhre, auch wenn sie ziemlich weit ist, verstopft sich zum öfteren durch eine dunkele harzartige Materie, in welche zuletzt sich die ganze Masse fast plötzlich verwandelt. Dieselbe ist unlöslich in wässerigen Alkalien und Säuren, Schwefelkohlenstoff nimmt daraus Jod auf, Alkohol wird schwach braun gefärbt. Für sich erhitzt liefert sie freies Jod.

Da auf diese Weise kein günstiges Resultat erzielt werden konnte, schlugen wir einen anderen Weg ein. Leitet man nämlich trockenes Jodwasserstoffgas über in einer Kugelröhre befindliches trockenes Metacroleïn, so tritt völlige Absorption und Wärmeentwickelung ein. Das Metacroleïn schmilzt und verwandelt sich dabei in eine gelbliche schwere Flüssigkeit, ähnlich im Aussehen und Geruch dem salzsauren Acroleïn. Sie läfst sich mit Wasser waschen und scheint bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch zu erstarren. Als sie indefs über Schwefelsäure zum Trocknen hingestellt wurde, zersetzte sie sich unter Bräunung und Abdunstung von Jod.

Der Analogie in der Bildung nach ist diese Verbindung wohl als *jodwasserstoffsaures Acroleïn* zu betrachten.

Der bei der Bereitung des Metacroleïns in der Retorte bleibende Rückstand enthält neben Chlorkalium noch essigsaures und etwas ameisensaures Kali. Löst man denselben nämlich in Wasser, was ohne Erwärmung geschieht, neutralisirt mit verdünnter Salzsäure und dampft zur Trocknifs ab, so läfst sich mit Alkohol ein Salz ausziehen, welches wiederholt zur Trockne gebracht und in Alkohol gelöst ein Kalisalz liefert, das bei der Destillation mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ein saures Destillat giebt. Durch Sättigen desselben mit kohlensaurem Baryt entsteht ein in Wasser sehr leicht lösliches Barytsalz, welches sich gegen salpetersaures Silberoxyd wie ameisensaurer und essigsaurer Baryt verhält. Sein Barytgehalt betrug 61,6 pC., ein Beweis, dafs die Essigsäure überwiegt.

Die Entstehung der beiden Säuren aus dem Acroleïn durch Kali unter Wasserstoffgasentwickelung, welche bei der Entstehung des Metacroleïns auftritt, ist leicht einzusehen.

III. *Acroleïn und Wasser.* — Zum Schlufs unserer Versuche über das Acroleïn führen wir noch dessen Verhalten zu Wasser in höherer Temperatur an. Wird ersteres nämlich mit dem 2- bis 3fachen Volum des letzteren vermischt, wodurch es vollständig gelöst wird, und in einer zugeschmolzenen Röhre während 8 Tagen einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so tritt allmälig eine Veränderung ein, welche zunächst sich durch das Gelbwerden des homogenen Röhreninhalts zu erkennen giebt. Später beginnt die Ausscheidung eines bräunlichgelben dickőligen Körpers am Boden der Röhre, dessen Menge sich nach und nach vergröfsert. Als wir keine vermehrte Ausscheidung mehr wahrnahmen, wurde die Röhre geöffnet; der gelbe *wässerige* Inhalt sodann, welcher noch unverändertes Acroleïn erkennen liefs, von dem aus-

geschiedenen dicköligen Product getrennt, mit kohlensaurem Baryt gekocht, wobei das Acroleïn verdunstete, filtrirt und vorsichtig zur Trockne gebracht. Bei dem Behandeln mit Aether löste sich der gröfste Theil davon auf, es blieb nur wenig eines Barytsalzes flockenartig zurück, das von Neuem in Wasser gelöst und vorsichtig abgedampft keine Spur von Krystallisation zeigte und also acrylsaurer Baryt war. Der Aether liefs nach dem Verdunsten eine bräunlichrothe völlig amorphe Masse zurück, welche in der Wärme dickflüssig, bei gewöhnlicher Temperatur harzartig fest war. Der dickölige ursprüngliche Röhreninhalt stellte sich nach seiner Behandlung im Wasserbade als eine dem Ansehen und den Eigenschaften nach der vorigen völlig gleiche Substanz dar.

Dieser braune, bei 100° C. zähflüssige, etwa bei 60° zu schmelzen beginnende und bei 55° erstarrende Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde wie Harz. Sein Pulver ist fast weifs. Er löst sich nicht unbedeutend in heifsem Wasser mit gelber Farbe, welche Lösung vollkommen neutral reagirt und keine Reaction auf schwere Metallsalze giebt. Eben so wenig konnte eine solche mit seiner Lösung in Alkohol beobachtet werden, von welchem Lösungsmittel er fast so leicht wie von Aether aufgenommen wird. Wasser scheidet ihn daraus milchig ab, beim Erhitzen zusammenbackend. In verdünnten heifsen Alkalien ist er nicht eben löslicher als in Wasser, dabei tritt ein an Veilchen erinnernder Geruch auf.

Concentrirte Salpetersäure färbt ihn anfänglich dunkelbraun, löst ihn aber beim Kochen theilweise unter Entwickelung rother Dämpfe, einen hellgelben harzigen Rückstand lassend. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe, eben so concentrirte Salzsäure.

Beim Erhitzen für sich nicht viel über 100° C. fängt er schon an Acroleïn zu entwickeln in ziemlich bedeutender

Menge, erst bei höherer Temperatur kommen andere ölige Destillationsproducte. Er reducirt in der Wärme aus ammoniakalischer salpetersaurer Silberlösung metallisches Silber als Pulver und Spiegel. — Sein Geschmack ist bitter.

Diesem Verhalten nach scheint der Körper identisch zu sein mit der von Redtenbacher einmal beobachteten und unter dem Namen *Disacrylharz* *) beschriebenen Substanz. Freilich würde in so fern ein Unterschied vorhanden sein, als das Disacrylharz in Wasser nicht löslich sein, in alkoholischer Lösung deutlich saure Reaction zeigen und die schweren Metallsalze fällen soll.

Wir haben zwei Analysen davon ausgeführt, die erste von der genau bei 100° C. getrockneten Substanz, die von dem wässerigen Röhreninhalte herstammte und während des Trocknens keinen Acroleïngeruch verbreitete; und eine zweite von der aus dem zähflüssigen Röhreninhalte herstammenden, bei 115° C. getrockneten Substanz, bei welcher Temperatur Acroleïngeruch bemerkbar war.

I. 0,4447 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,9835 Kohlensäure und 0,3047 Wasser.

II. 0,2310 Grm. Substanz lieferten 0,5640 Grm. Kohlensäure und 0,1537 Wasser.

	berechnet	I.	II.	Redtenbacher
C^6	64,3	60,3	66,6	66,58
H^4	7,2	7,6	7,4	7,39
O^2	28,5	—	—	—
	100,0.			

Die Entstehungsweise dieses Körpers aus reinem Acroleïn ohne weitere Bildung von Nebenproducten sowohl, als seine Eigenschaft, beim Erhitzen wieder viel Acroleïn zu liefern und die ammoniakalische Silberlösung zu reduciren,

*) a. a. O. S. 145.

läfst uns annehmen, dafs derselbe eine *isomere harzartige* Modification des Acroleïns ist, welche schon durch geringe Einflüsse von Aufsen Veränderung erleiden kann. Wir schlagen dafür den Namen *Harzacroleïn* vor.

Aldehyd.

I. *Aldehyd und Salzsäure.* — Die Einwirkung von wasserfreier Salzsäure auf wasserfreien Aldehyd ist bereits von Lieben *) studirt worden. Lieben fand, dafs bei dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reinen Aldehyd, der von einer Kältemischung umgeben war, sich die Flüssigkeit in zwei farblose Schichten theilte; die untere bestand aus einer gesättigten wässerigen Salzsäure, und aus der oberen konnte durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium ein reines, bei 116 bis 117^0 siedendes Product erhalten werden von der Formel $C^8H^8O^2Cl^2$.

Nach den Erfahrungen, welche wir bei dem Acroleïn gemacht hatten, schien uns nöthig, das Verhalten des Aldehyds zu Salzsäure zu wiederholen. Vor Allem ging unsere Absicht dahin, zu erforschen, ob nicht eine directe Verbindung beider erzielt werden könnte, zumal nach Simpson **) der Aldehyd mit Chloracetyl sich unmittelbar verbindet.

Was zunächst den Verlauf der Einwirkung betrifft, so können wir die Angaben Lieben's bestätigen; es bildet sich dabei Wasser. Nach Beendigung derselben stellten wir die obere Schichte längere Zeit über Chlorcalcium und Bleioxyd, um Wasser und die überschüssig absorbirte Salzsäure zu entfernen. Von der noch an der Luft ziemlich stark rauchenden Flüssigkeit erhielten wir bei der Analyse folgende Resultate :

---

*) Diese Annalen CVI, 336.

**) Compt. rend. XLVII, 874 (diese Annalen CIX, 156).

I. 0,3145 Grm. Substanz lieferten 0,4445 Grm. Kohlensäure und 0,1830 Grm. Wasser.

0,364 Grm. Substanz gaben 0,5787 Grm. Chlorsilber.

Hierauf setzten wir die nämliche Flüssigkeit längere Zeit einer allmälig bis auf 50° steigenden Temperatur aus, während ein Strom trockenen Kohlensäuregases darüber strich. Letzterer führte anfänglich Salzsäuregas und Aldehyd fort, später hörte die Salzsäureabdunstung auf, und nachdem nun die Operation noch einige Zeit fortgesetzt worden war, wurde die etwas bräunlich aussehende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit der Analyse unterworfen. Das Volum hatte während der Behandlung nicht unbedeutend abgenommen.

II a. 0,384 Grm. Substanz gaben 0,508 Grm. Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser.

b. 0,366 Grm. Substanz gaben 0,481 Grm. Kohlensäure und 0,1965 Grm. Wasser.

0,2955 Grm. Substanz lieferten 0,527 Chlorsilber.

berechnet		I.	II.		berechnet	
			a.	b.		
C^8	33,57	38,5	36,09	35,84	C^{12}	38,5
H^8	5,59	6,4	6,19	5,95	H^{12}	6,4
Cl^2	49,65	39,3	44,10	—	Cl^2	38,0
O^2	11,19	—	—	—	O^4	17,1
	100,00					100,0.

Bei der Vergleichung der Resultate fand sich, dafs das nicht in der Wärme behandelte Product I sehr gut mit der Formel $C^{12}H^{12}O^4Cl^2$ übereinstimmte und nur sein Chlorgehalt etwas höher gefunden wurde, wahrscheinlich etwas absorbirten Chlorwasserstoffgases wegen, das noch nicht durch das Bleioxyd weggenommen worden war. Der Einflufs der Wärme schien eine allmälige Veränderung des Productes zu bewirken, wodurch dasselbe, indem es Aldehyd verlor, seiner Zusammensetzung nach mit der Formel $C^8H^8O^2Cl^2$ übereinstimmender wurde.

Um Gewifsheit darüber zu erlangen, haben wir eine neue Portion der Substanz dargestellt und diese zuerst bei 60°, dann bei 80° im Kohlensäurestrom behandelt. Während der Operation entwich ebenfalls anfänglich etwas Salzsäuregas und fortwährend Aldehyd, wodurch ihr Volum sich verminderte. Die Analyse ergab folgende Resultate :

III. 0,2970 Grm. der bei 60° behandelten fast farblosen Substanz gaben 0,4245 Grm. Kohlensäure und 0,1712 Grm. Wasser.

0,2492 Grm. derselben Substanz lieferten 0,3910 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,2755 Grm. derselben, noch bei 80° behandelten, schwach bräunlich gefärbten Substanz gaben 0,3832 Grm. Kohlensäure und 0,1543 Grm. Wasser.

0,2690 Grm. derselben Substanz lieferten 0,4600 Grm. Chlorsilber.

	berechnet	I.	II.		III.	IV.		berechnet
C^{12}	38,5	38,5	a. 36,09	b. 35,84	39,0	37,9	C^{8}	33,57
H^{12}	6,4	6,4	6,19	5,95	6,4	6,2	H^{8}	5,59
Cl^{2}	38,0	39,3	44,10	—	38,8	42,2	Cl^{2}	49,65
O^{4}	17,1	—	—	—	—	—	O^{2}	11,19
	100,0							100,00.

Es folgt mithin aus diesen Versuchen zur Genüge, dafs bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Aldehyd zuerst ein Körper von der Zusammensetzung $C^{12}H^{12}O^{4}Cl^{2}$ entsteht, welcher unter dem Einflufs höherer Temperatur in Aldehyd und die Verbindung $C^{8}H^{8}O^{2}Cl^{2}$ zerfällt. Die Menge des bei seiner Entstehung gebildeten Wassers fanden wir stets geringer, als nahezu ein Dritttheil von dem Volumen der oberen Schichte; gewöhnlich betrug dasselbe nur ein Fünftheil.

Dieser Verbindung, welcher wir den Namen *Aldehyd-oxychlorür* beilegen, kommt ihrem Verhalten nach die For-

mel $C^4H^4O^2 . C^8H^8O^2Cl^2$ zu. Sie zeigt gegen Wasser ein ganz analoges Verhalten als das sogenannte Aethylydenoxychlorür von Lieben; sie zerlegt sich damit in Salzsäure und Aldehyd.

Was den Namen *Aethylydenoxychlorür* für die Verbindung $C^8H^8O^2Cl^2$ anlangt, der sich auf die Annahme einer Atomgruppe C^4H^4 = Aethylyden in dem Aldehyd stützt, so scheint uns derselbe, da diese Annahme nachgewiesenermafsen irrig ist, unpassend, und er würde am besten im Hinblick auf die vorige Verbindung mit dem Namen *Aldehydoxychlorid* vertauscht werden.

II. *Aldehyd und Jodwasserstoffsäure.* — Leitet man trockenes Jodwasserstoffgas in wasserfreien Aldehyd, welchen letzteren man mit Eis abkühlt, so wird ersteres sehr rasch unter Wärmeentwickelung absorbirt; es tritt Volumvermehrung und Bräunung der Flüssigkeit ein. Nach beendigter Operation finden sich im Gefäfse zwei Schichten, eine obere kleinere, aus concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure bestehend, und eine schwere dunkele ölartige, untere.

Der ölartige Körper zersetzt sich ebenfalls leicht mit Wasser in Jodwasserstoffsäure und Aldehyd, wefshalb an eine Reinigung durch dasselbe nicht gedacht werden konnte. Als wir ihn im Kohlensäurestrom unter allmäliger Temperaturerhöhung behandelten, zersetzte er sich plötzlich bei 70° C. unter starkem Aufschäumen und Hinterlassung eines schwarzen harzartigen Rückstandes, der bei der Destillation Joddämpfe entweichen liefs.

Unzweifelhaft ist die entstandene Verbindung einer der vorhergehenden analog zusammengesetzt.

III. *Aldehyd und schweflige Säure. — Elaldehyd.* — Wird trockene schweflige Säure in abgekühlten wasserfreien Aldehyd geleitet, so tritt starke Absorption unter Wärmeentwickelung ein. Als der Aldehyd sich in Wasser von 0°

befand, absorbirten 11 Grm. Aldehyd 19 Grm. schweflige Säure, indem das ursprüngliche Volum sich um die Hälfte vergröfserte. Dabei bleibt die Flüssigkeit vollkommen homogen, ihre Farbe nur etwas in's Gelbe verändernd. Sie stellt einen stark nach schwefliger Säure riechenden, in Wasser anfänglich ölig untersinkenden, allmälig sich aber unter Zersetzung auflösenden Körper dar. Durch einen Strom von Kohlensäuregas kann bei gelinder Erwärmung fast alle schweflige Säure ausgetrieben werden, wobei das Volum sich auf das ursprüngliche des Aldehyds wieder reducirt. Selbst an der Luft dunstet die schweflige Säure allmälig ab, so dafs eine nur etwas feste Verbindung der beiden Körper nicht wohl angenommen werden kann. Die absorbirte Menge schwefliger Säure beträgt über 2 Aequivalente und ist so grofs, dafs der Absorptionscoëfficient des Aldehyds für dieselbe bei 0^0 den des Alkohols dafür bei 0^0 bedeutend übersteigt.

Aus dem spec. Gewicht des flüssigen Aldehyds zu 0,790 (Liebig) berechnet sich das Volumen, welches 11 Grm. Aldehyd einnehmen, zu 14 Cubikcentimeter. 1000 CC. Schwefligsäuregas wiegen*) 2,86056 Grm., mithin nehmen 19 Grm. schweflige Säure bei 0^0 einen Raum von 6642 CC. ein. Da nun diese 6642 CC. von 14 CC. Aldehyd absorbirt worden waren, berechnet sich die Menge Schwefligsäuregas, welche 1 CC. Aldehyd absorbirt, d. h. der Absorptionscoëfficient von Aldehyd für Schwefligsäuregas, zu $\frac{6642}{14} = 474$. Derselbe ist demnach 1,4 mal gröfser als der von Alkohol und fast 7 mal gröfser als der von Wasser für die schweflige Säure.

In dem frisch mit schwefliger Säure gesättigten Aldehyd ist letzteres unverändert. Setzt man allmälig ammoniakali-

*) Bunsen, gasometrische Methoden, 1857, S. 304.

schen starken Alkohol hinzu, so entsteht erst wenn die Flüssigkeit neutral wird eine Fällung von schwefligsaurem Ammoniak. Anfangs bildet sich nur schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, das gelöst bleibt. Läfst man aber solch' mit schwefliger Säure gesättigten Aldehyd einige Zeit, etwa 8 Tage oder noch länger, bei gewöhnlicher Frühlingstemperatur gut verschlossen stehen, so erleidet derselbe während dieser Zeit eine fast vollständige Verwandlung in *Elaldehyd* *), welcher auf einfache Weise daraus gewonnen werden kann. Man vermischt dazu die Flüssigkeit allmälig mit so viel Wasser, dafs alles in Lösung geht, sättigt nach und nach die Säure mit Kreide und destillirt so lange, bis in dem übergehenden Wasser keine öligen Tropfen mehr bemerkbar sind. Das Destillat versetzt man hierauf mit etwas Natronlauge und läfst dasselbe verschlossen einige Tage stehen. Der noch bei-

---

*) Der hier unter dem Namen Elaldehyd beschriebene Körper ist identisch mit der von Weidenbusch (diese Annalen LXVI, 155) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf wässerigen Aldehyd hervorgebrachten Modification (Paraldehyd von Gerhardt genannt), und wie wir uns durch Versuche überzeugten, zugleich identisch mit dem durch Einwirkung der Kälte auf gewöhnlichen Aldehyd entstehenden Körper (Fehling's Elaldehyd). Die Angabe des Siedepunkts von Fehling für den letzteren zu 94° ist das allein Abweichende. Der durch Kälte erzeugte Elaldehyd sowohl als der durch schweflige Säure erhaltene gaben mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wieder gewöhnlichen Aldehyd, concentrirte Säure dagegen bräunt sie. Weidenbusch hat für den bei 125° siedenden Körper die Dampfdichte = 4,58, Fehling dieselbe für sein Product = 4,52 gefunden.

Vergleicht man die übrigen physikalischen Eigenschaften, welche Fehling angiebt, mit denen, welche unser Product zeigte, so kann an der Identität beider, trotz der abweichenden Siedepunktsangabe Fehling's, nicht gezweifelt werden. Wir behalten den Namen *Elaldehyd* bei, weil er derjenige ist, mit welchem der fragliche Körper zuerst belegt wurde.

gemengte gewöhnliche Aldehyd wird dadurch unter Bildung von Aldehydharz zersetzt, wefshalb, wenn solcher vorhanden ist, das Gemische sich allmälig bräunt. Man destillirt von Neuem, so lange noch Oeltropfen erscheinen. Gewöhnlich erscheint der Elaldehyd von etwas zuletzt mit übergegangenem Harz gelb gefärbt, welche Färbung bei wiederholten Destillationen abnimmt, wobei zugleich, da der Elaldehyd mit den ersten Portionen Wassers übergeht, eine reichliche Entwässerung desselben stattfinden kann. Man stellt ihn sodann über Chlorcalcium; nach seiner Entwässerung destillirt man ihn, wobei er vollkommen farblos erhalten wird.

0,1965 Grm. der so dargestellten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3935 Grm. Kohlensäure und 0,1632 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C^4	54,55	54,60
H^4	9,09	9,22
O^2	36,36	—
	100,00.	

Man hat bislang noch keine Methode gekannt, den *Elaldehyd* absichtlich hervorbringen zu können, und daher mag es kommen, indem man immer nur geringe Mengen zufällig erhaltener Verbindung zur Verfügung hatte, dafs die physikalischen Eigenschaften nicht völlig mit denen unseres Productes übereinstimmen. Fehling*) hat den Elaldehyd zuerst näher beschrieben, er giebt dafür den Siedepunkt zu 94°, den Erstarrungspunkt zu 0° und den Schmelzpunkt der Krystalle zu + 2° an. Das Product, welches auf die obige Weise dargestellt war sowohl, als ein solches, welches zufällig, während eines Jahres, in drei verschlossenen Röh-

*) Diese Annalen XXVII, 320.

ren, wo es mit etwas essigsäurehaltigem Wasser, dessen Säure von der Einwirkung der Luft auf den Aldehyd herstammte, sich erzeugt hatte, besafs den corrigirten Siedepunkt von 124°; es erstarrte bei + 10° krystallinisch, bei welcher Temperatur es ebenfalls zu schmelzen begann. Es löst sich in ziemlich beträchtlicher Menge in Wasser, der Ueberschufs bleibt als leichteres Oel darauf schwimmend. Zum Beweis, dafs das aus den Röhren herstammende Product, welches von der Behandlung mit Kalilauge her noch eine leicht grüngelbe Farbe besafs, ebenfalls Elaldehyd war, führen wir die durch die Analyse gewonnenen Resultate an.

0,1640 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3321 Grm. CO^2 und 0,1360 Grm. Wasser, was 55,24 pC. Kohlenstoff und 9,2 pC. Wasserstoff entspricht.

Zum Schlufs unserer Versuche über den Aldehyd bemerken wir noch, dafs derselbe völlig rein weder für sich noch mit Wasser vermischt 8 Tage lang bei 100° erhitzt, keine irgendwie bedeutende Menge von Elaldehyd gab. Nur bei Gegenwart von Säuren und niedriger Temperatur scheint seine Bildung zu gelingen.

Bittermandelöl.

I. *Bittermandelöl und Salzsäure.* — Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Bittermandelöl absorbirten $4^1/_2$ Grm. des letzteren nur $^1/_2$ Grm. Salzsäure, also viel weniger, als zu einer Verbindung beider nöthig gewesen wäre. Auch als wir das so gesättigte Oel zuerst im Wasserbade, dann im Oelbade bis 200° längere Zeit erhitzten, erfolgte keine Verbindung.

II. *Bittermandelöl und Jodwasserstoffsäure.* — Günstigere Resultate erhielten wir, als wir das Gas von wasserfreier Jodwasserstoffsäure in wasserfreies reines Bittermandelöl

leiteten. Das letztere absorbirt ersteres unter Erwärmung und Volumvermehrung. Nach beendigter Operation finden sich zwei dunkelbraune Flüssigkeitsschichten vor, wovon die obere, etwa ein Sechstheil von dem Volum der unteren betragend, aus concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure besteht, während die untere schwere ölige eine Jodverbindung des Bittermandelöls enthält. Die Reaction verlief demnach unter Wasserbildung, welches durch Umsetzung der Jodwasserstoffsäure mit dem Bittermandelöl entstanden sein mufste. Zur Reindarstellung der gebildeten Verbindung schüttelten wir dieselbe mit Wasser, zu welchem sie in kleinen Portionen gegossen wurde, tüchtig durch, was wir so lange fortsetzten, als ein erneuter Wasserzusatz sich noch beträchtlich braun färbte. Sodann behandelten wir sie unter öfterem anhaltendem Schütteln mit mäfsig concentrirter Lösung sauren schwefligsauren Natrons. Die braune Farbe des Oels geht dabei in eine hellgelbe über, während sein Volum durch die Wegnahme von ihm beigemengtem Bittermandelöl sich vermindert. Mit Hülfe wiederholten Waschens mit Wasser wurden die letzten Spuren Salz entfernt. Ist das Wasser ziemlich kalt, so gesteht der Körper beim Durchschütteln damit zu einer hellgelben Krystallmasse, und es ist gut, zuletzt Wasser von solcher Temperatur anzuwenden, damit sich solches ereignet. Dadurch wird es leicht, ihn fast vollständig von anhängendem Wasser zu befreien und sein Trocknen, welches über Schwefelsäure bei einer nicht 20° erreichenden Temperatur geschehen mufs, geht rasch von Statten. Versucht man die Anwendung einer nur wenig höheren Temperatur, so beginnt er unter dem Einflusse der Luft sich weiter zu verändern; unter Ausstofsen von viel Jodwasserstoffgas verharzt er allmälig.

Bei der Darstellung dieser Verbindung absorbirten 6 Grm. Bittermandelöl 11 Grm. Jodwasserstoffsäure.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate :

I. 0,5165 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,5755 Grm. Kohlensäure und 0,1095 Grm. Wasser.

0,4365 Grm. der nämlichen Substanz lieferten 0,5140 Grm. Jodsilber.

Da wir in der Substanz etwas Benzoësäure vermutheten, so unterwarfen wir dieselbe, bevor wir eine zweite Analyse ausführten, einer Behandlung mit mäfsig concentrirter Sodalösung und darnach einer nochmaligen mit saurem schwefligsaurem Natron. Die dem Ansehen nach unveränderte Substanz gab über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen :

II. 0,4032 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4550 Grm. Kohlensäure und 0,0875 Grm. Wasser.

0,2765 Grm. derselben Substanz lieferten 0,333 Grm. Jodsilber.

Der Verbindung kommt demnach die Formel $C^{42}H^{18}I^{4}O^{2}$ zu :

	berechnet	I.	II.
C^{42}	31,74	30,40	30,77
H^{18}	2,27	2,36	2,40
I^{4}	63,98	63,64	65,06
O^{2}	2,01	—	—
	100,00.		

Dieser Körper, den wir vorläufig mit dem Namen *Benzaldehydoxyjodid* bezeichnen wollen, stellt eine bei 28° schmelzende, etwa bei 25° zu fast farblosen rhombischen Tafeln erstarrende Masse dar. Wird derselbe in seinem ölförmigen Zustande rasch abgekühlt, so gruppiren sich meist die Krystalle zu langen Nadeln. Zuweilen ereignet es sich, dafs er selbst bei 10° noch flüssig bleibt; die Berührung mit einem eckigen Körper jedoch bewirkt dann plötzliche Krystallisation.

Die Farbe des Körpers im geschmolzenen Zustande ist bräunlichgelb, in der Wärme und bei längerem Stehen an der Luft wird sie allmälig dunkeler. Er besitzt einen täuschenden Geruch nach Kresse. Die bei gewöhnlicher Temperatur fortgehenden Dämpfe, deren Menge sehr unbedeutend ist, reichen schon hin, wenn auch noch auf erträgliche Weise, die Augen zu Thränen zu reizen. Mit erhöhter Temperatur wird diese Eigenschaft immer unerträglicher, so dafs die mit Wasserdampf weggeführten Dünste desselben eine *furchtbare* Wirkung auf Augen und Nase besitzen, die viel schmerzlicher und andauernder ist, als die des Acroleïns.

Mit Wasser, worin er schwer ölförmig untersinkt und unlöslich ist, kann er unverändert überdestillirt werden. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether. Wässerige sowohl, als kohlensaure und saure schwefligsaure Alkalien sind ohne Einwirkung. Alkoholische Kalilösung aber zersetzt ihn allmälig, vorzüglich in der Wärme, viel Jodkalium, etwas Benzoësäure und einen öligen, im Alkohol gelöst bleibenden Körper bildend, der nicht Bittermandelöl ist. Wässeriges und alkoholisches Ammoniak scheint eine langsame Verwandlung in Bittermandelöl zu bewirken. Mit salpetersaurer Silberlösung gekocht giebt er Jodsilber und Geruch nach Bittermandelöl, zeigt sich aber unveränderlich gegen schwefel- und salpetersaure Kupferlösung.

Concentrirte Salzsäure verändert ihn allmälig unter Bräunung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme unter Jodabscheidung.

Für sich erhitzt zersetzt er sich nicht weit über 100° auf einmal in viel freies Jod, einen schwarzen harzartigen Rückstand lassend.

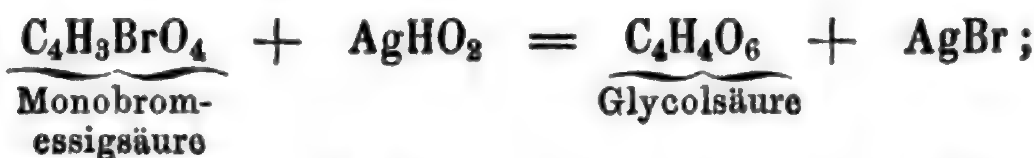
Mit Kalihydrat erhitzt wird er nur schwer und allmälig völlig zersetzt; es bilden sich benzolartige Destillationsproducte.

Zum Schlufs der Versuche über Bittermandelöl führen wir noch an, dafs beim Einleiten von trockener schwefliger Säure 4 Grm. wasserfreies Bittermandelöl 3 Grm. schweflige Säure absorbirten, ohne dafs wir eine Verbindung, auch als wir im verschlossenen Rohr auf 200° erwärmten, noch eine sonstige Veränderung des Oels beobachten konnten.

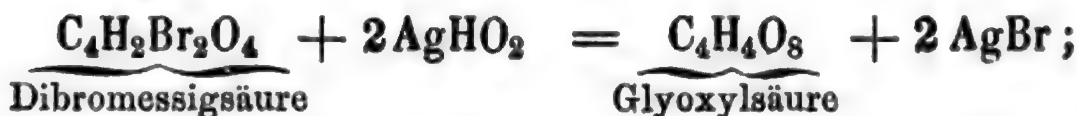
Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Aepfelsäure;

von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).

Durch Untersuchungen, welche wir vor Kurzem veröffentlicht haben, ist von uns dargethan worden, dafs die Essigsäure bei der Einwirkung von Brom nach einander 1 und 2 Aeq. Wasserstoff gegen Brom auswechselt und zu *Monobromessigsäure* und *Dibromessigsäure* wird. Werden diese Säuren mit Silberoxyd- oder Kalihydrat behandelt, so bilden sich Brommetalle und zwei neue Säuren, entsprechend den folgenden Gleichungen :



$$\underbrace{C_4H_3BrO_4}_{\text{Monobrom-essigsäure}} + AgHO_2 = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + AgBr;$$



$$\underbrace{C_4H_2Br_2O_4}_{\text{Dibromessigsäure}} + 2\,AgHO_2 = \underbrace{C_4H_4O_8}_{\text{Glyoxylsäure}} + 2\,AgBr;$$

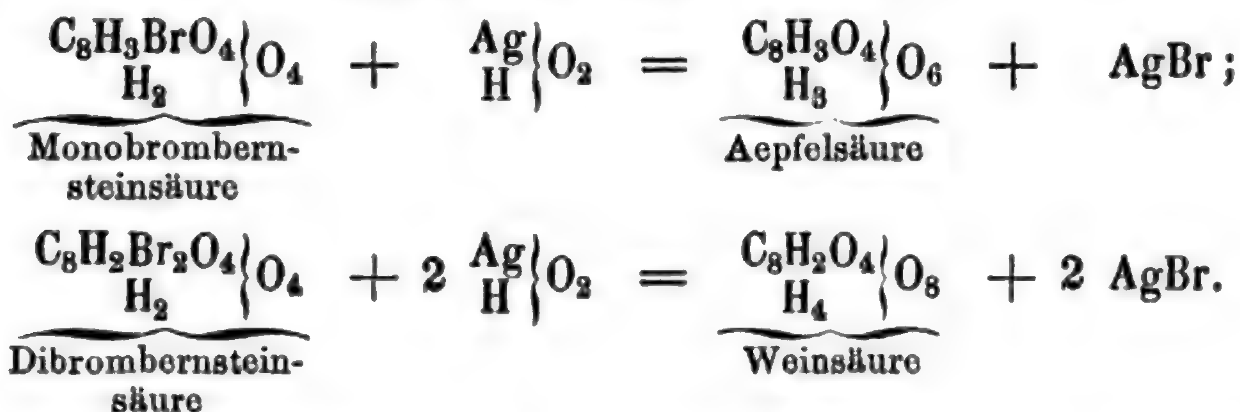
diese Säuren unterscheiden sich von der Essigsäure nur durch den Mehrgehalt an 2 oder 4 Aeq. Sauerstoff und scheinen, wie die erstere Säure, einbasisch zu sein.

*) Compt. rend. XLVIII, 852.

Nun giebt es auch zwei bekannte zweibasische Säuren, welche zu der gleichfalls zweibasischen Bernsteinsäure in denselben Beziehungen stehen, wie die Glycolsäure und die Glyoxylsäure zu der Essigsäure; folgende Uebersicht erläutert diese Beziehungen :

Essigsäure	$C_4H_4O_4$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Glycolsäure	$C_4H_4O_6$	Aepfelsäure	$C_8H_6O_{10}$
Glyoxylsäure	$C_4H_4O_8$	Weinsäure	$C_8H_6O_{12}$.

Es liegt somit Grund vor, zu glauben, dafs bei Einwirkung von Silberoxyd- oder Kalihydrat auf die Monobrombernsteinsäure und die Dibrombernsteinsäure Aepfelsäure und Weinsäure hervorgebracht werden können :



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_3BrO_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Monobrombernsteinsäure}} + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Aepfelsäure}} + AgBr;$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2Br_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Dibrombernsteinsäure}} + 2\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{Weinsäure}} + 2\,AgBr.$$

Wir sind in diesem Augenblick mit Versuchen beschäftigt, die chlor- oder bromhaltigen Substitutionsproducte der Bernsteinsäure darzustellen, um diese theoretische Vermuthung experimental zu bestätigen.

Die neueren Arbeiten von Wurtz*) haben dargethan, dafs bei der Destillation der Milchsäure mit Phosphorsuperchlorid sich Chlorpropionylchlorür $C_6H_4O_2Cl_2$ bildet, das bei der Einwirkung von Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und Chrorpropionsäure wird, welche letztere wiederum durch Wasserstoff im Entstehungszustande zu Propionsäure umgewandelt werden kann. Wir haben ähnliche Versuche mit

*) Vgl. Kolbe's und Ulrich's Untersuchungen in diesen Annalen CIX, 257 ff.

D. R.

der Glycolsäure angestellt und konnten uns überzeugen, dafs das Phosphorsuperchlorid auf diese Säure wie auf die ihr homologe Milchsäure einwirkt, unter Bildung von Chloracetylchlorür, welches mit Wasser Chloressigsäure giebt, die endlich durch Wasserstoff im Entstehungszustande wieder zu gewöhnlicher Essigsäure wird. Diese Resultate führten uns zu der Vermuthung, dafs, wenn zwischen der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure dieselbe Beziehung obwalte wie zwischen der Milchsäure und der Propionsäure oder der Glycolsäure und der Essigsäure, bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aepfelsäure sich Chlorsuccinylchlorür $C_8(H_3Cl)O_4Cl_2$ bilden müsse.

Unsere Versuche ergaben folgende Resultate :

Ein inniges Gemenge von 1 Theil äpfelsaurem Kalk und 4 Theilen Phosphorsuperchlorid wurde in einer Glasretorte erwärmt; nach einigen Augenblicken begann die Einwirkung, welche unterhalten wurde bis keine Flüssigkeit mehr bei der Destillation überging. Das Destillat wurde noch einmal mit eingesenktem Thermometer destillirt; die ersten Portionen gingen bei 110° über, und dann stieg das Thermometer rasch auf 160°; wir liefsen nun den Rückstand in der Retorte bis auf 120° erkalten und leiteten einen raschen Strom von trockener Luft hindurch, um alles Phosphoroxychlorid zu verflüchtigen. Wir setzten dann die Destillation weiter fort, welche eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit ergab, die indessen keinen constanten Siedepunkt zeigte, sondern bei dem Kochen sich stetig unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure zersetzte.

Die auf diese Art erhaltene Substanz ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, in welchem sie ölartig untersinkt und das sie zersetzt. Sie wirkt heftig auf Alkohol ein, unter Bildung einer ätherartigen Verbindung. Wird sie mit Ammoniak zusammen-

gebracht so entsteht ein weifser, fast unlöslicher Körper. Wir konnten uns bis jetzt diese Substanz nicht hinreichend rein für die Analyse verschaffen und mufsten uns defshalb mit der Analyse der von ihr sich ableitenden Körper begnügen.

Wird diese flüssige Chlorverbindung während einiger Tage der Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt, so wird sie zu einer weifsen festen Masse. Dasselbe tritt, aber sofort, ein, wenn man die Chlorverbindung mit Wasser behandelt. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man den resultirenden Körper vollkommen rein.

Bei der Verbrennung desselben gaben :

I. 0,3715 Grm. Substanz 0,1233 Wasser u. 0,5597 Kohlensäure;
II. 0,420 „ „ 0,1365 „ „ 0,6372 „ ,
wonach die Zusammensetzung dieses Körpers $C_8H_4O_8$ ist :

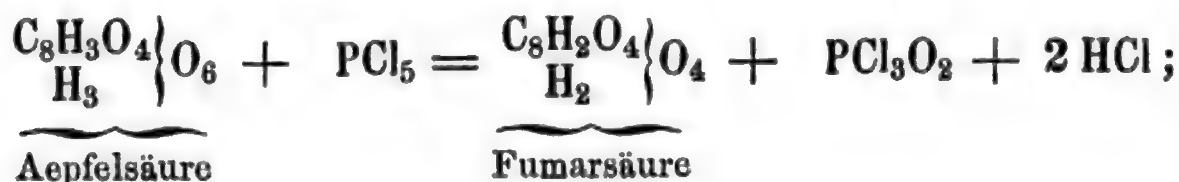
	berechnet			im Mittel gefunden :
Kohlenstoff	C_8	48	41,3	41,13
Wasserstoff	H_4	4	3,4	3,60
Sauerstoff	O_8	64	55,3	55,37
		116	100,0	100,00.

Diese Säure ist offenbar Fumarsäure; sie kann nicht Maleïnsäure sein, da sie in Wasser schwer löslich ist.

Die durch Einwirkung der Chlorverbindung auf Alkohol erhaltene Aetherart wurde während einiger Stunden mit Ammoniak in Berührung gebracht und verwandelte sich dabei vollständig in ein weifses fast unlösliches Pulver. Mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet ergab diese Substanz 42,7 pC. Kohlenstoff und 5,5 pC. Wasserstoff, welche Zahlen der Zusammensetzung des Fumaramids entsprechen.

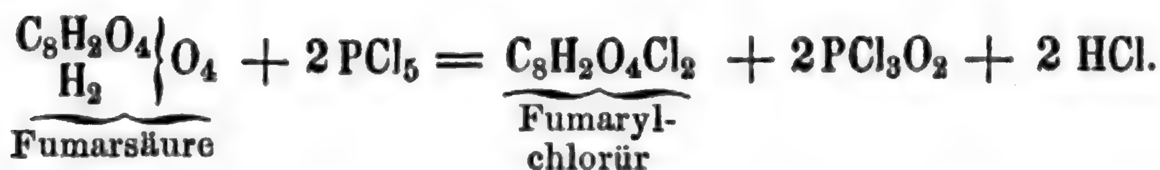
Es geht aus dem hier Mitgetheilten mit Bestimmtheit hervor, dafs bei dem Erhitzen von Aepfelsäure mit Phosphor-

superchlorid Phosphoroxychlorid und Fumarylchlorür den folgenden Gleichungen entsprechend entstehen :



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Aepfelsäure}} + PCl_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Fumarsäure}} + PCl_3O_2 + 2\,HCl ;$$

und



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Fumarsäure}} + 2\,PCl_5 = \underbrace{C_8H_2O_4Cl_2}_{\text{Fumarylchlorür}} + 2\,PCl_3O_2 + 2\,HCl.$$

Die Fumarsäure, das Fumarylchlorür und das Fumaramid zeigen eine grofse Aehnlichkeit mit der Bernsteinsäure, dem Succinylchlorür und dem Succinamid, wie diefs die folgende Zusammenstellung deutlich macht :

Fumarsäure	$C_8H_4O_8$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Fumarylchlorür	$C_5H_2O_4Cl_2$	Succinylchlorür	$C_8H_4O_4Cl_2$
Fumaramid	$C_8H_6N_2O_4$	Succinamid	$C_8H_8N_2O_4$.

Beide Reihen unterscheiden sich nur dadurch von einander, dafs die Fumarylverbindungen 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthalten als die Succinylverbindungen. Wir sind der Ansicht, dafs die Fumarsäure als ein Glied einer Reihe von Säuren betrachtet werden könne, die der Reihe, welcher die Oxalsäure und die Bernsteinsäure angehören, parallel läuft.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Weinsäure zu untersuchen.

Ueber die Beziehungen der organischen Bestandtheile zu den anorganischen in der Gerste und über den Einflufs, welchen Boden und Dünger auf deren Zusammensetzung äufsern;

von Dr. *Hugo Zoeller* *).

Die nachstehende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professors Freiherrn v. Liebig vorgenommen. Es sollte festgestellt werden : „In wie weit sich ein Zusammenhang zwischen den unorganischen Bestandtheilen und den organischen in der Gerste nachweisen lasse, und welches der Einflufs sei, den Boden und Düngung auf die Zusammensetzung derselben äufsern.“

I. *Zusammensetzung der Bodenarten.*

Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf den Boden des Versuchsfeldes zu *Bogenhausen* vom Jahre $18^{56}/_{57}$, des zu *Schleifsheim* von den Jahren $18^{56}/_{57}$ und $18^{57}/_{58}$, so wie des zu *Weihenstephan* vom Jahre $18^{56}/_{57}$.

Für den vorliegenden Zweck war es die Hauptaufgabe der Analyse, zuzusehen, wie sich der Boden gegen *concentrirte* Salzsäure verhalte, um hierdurch zu Schlüssen zu

---

*) Die Ausführung der Analysen geschah im Auftrage des *Generalcomité's* des landwirthschaftlichen Vereines in Bayern. Die *ausführliche* Beschreibung der in Anwendung gekommenen analytischen Methoden, so wie die Angabe der analytischen Belege finden sich auf S. 110 bis 157 des zweiten Heftes der Ergebnisse agriculturchemischer u. s. w. Versuche an der Versuchsstation zu München (erschienen bei Enke in Erlangen). Einzelne daselbst eingeschlichene Druckfehler und unwesentliche Additionsfehler sind hier verbessert.

gelangen : „über die Menge der zur Zeit der Einsaat in demselben enthaltenen aufnehmbaren pflanzlichen Nährstoffe.“

Bei der Analyse wurde von einer möglichst genauen Durchschnittsprobe des zur Einsaat gehörig vorbereiteten Feldes, beziehungsweise von den feinen Erdtheilen dieser Probe ausgegangen.

Man nahm zur Analyse eine gröfsere Quantität der Feinerde — 500 Grm. —, zerrieb sie sorgfältig und liefs sie unter öfterem Umrühren 48 Stunden mit überschüssiger concentrirter Salzsäure *kalt* in Berührung. Nach dieser Zeit filtrirte man die gebildete Lösung ab und wusch den Rückstand gut aus. Die erhaltene Flüssigkeit wurde unter Zusatz von Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, von der unlöslich gewordenen *Kieselsäure* abfiltrirt und diese bestimmt. Die salzsaure Lösung brachte man auf das Volumen *Eines* Liters.

Die 50 Grammen Erde entsprechende Menge Lösung diente zur Bestimmung der *Thonerde*, des *Eisenoxydes*, *Mangans*, des *Kalkes* und der *Magnesia*. In 800 CC. Lösung wurden die *Phosphorsäure* und die *Alkalien* bestimmt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure fällte man die Lösung mit Ammoniak, sammelte den Niederschlag und löste ihn nach dem Auswaschen in Salpetersäure auf. Die salpetersaure Lösung wurde mit überschüssigem molybdänsaurem Ammoniak versetzt und die Phosphorsäure des in der Wärme völlig abgeschiedenen Niederschlages nach dem Lösen in Ammoniak durch salmiakhaltige Magnesialösung gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Im Filtrate des Ammoniakniederschlages bestimmte man die Alkalien.

Von der mit concentrirter Salzsäure behandelten Erde wurden einige Grammen mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure eingedampft und der fast trockene

Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Im Filtrate waren nur Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd, aber weder Kalk noch Magnesia noch Alkalien vorhanden. Der gut ausgewaschene und geglühte Rückstand wurde als *Kieselsäure* und *Sand* (Silicate) in Rechnung gebracht *).

Die in der Muffel von ihren organischen Bestandtheilen befreite Erde diente zur *Chlor-* und *Schwefelsäure*bestimmung.

Den *Stickstoff*gehalt der Erde erhielt man durch Glühen der bei 100° C. getrockneten Substanz mittelst Natronkalk, nach der Methode von Varrentrapp und Will, und Auffangen des sich entwickelnden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure.

Zusammenstellung der Resultate.

100 Theile lufttrockener Feinerde enthielten :

	I. Bogenhausen $18^{56}/_{57}$	II. Schleifsheim $18^{56}/_{57}$	III. Schleifsheim $18^{57}/_{58}$	IV. Weihenstephan $18^{56}/_{57}$
Natron	0,014	0,042	0,010	0,163
Kali	0,093	0,199	0,116	0,249
Magnesia . . .	0,580	1,412	0,570	0,102
Kohlens. Kalk .	1,552	23,040	3,414	0,752
Manganoxyduloxyd	0,004	0,011	Spuren	0,016
Eisenoxyd . . .	5,782	6,744	4,482	6,984
Thonerde **) . .	11,820	5,423	6,538	9,524
Chlor	0,009	0,024	Spuren	0,024
Phosphorsäure .	0,129	0,103	0,051	0,219
Schwefelsäure .	0,031	0,040	0,020	0,040
Lösl. Kieselsäure	0,674	0,628	0,578	0,596
Wasser	4,095	4,049	5,040	3,800
Organ. Substanzen u. Glühverlust	4,618	7,956	6,078	4,889
Kieselsäure u. Sand	70,599	50,229	73,103	72,642
	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff	0,195	0	0,1206	0,225.

*) Wurden die nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bleibenden Rückstände im Flufssäureapparat aufgeschlossen, so konnte in ihnen ein *Kali*gehalt nachgewiesen werden.

**) Von den angeführten Thonerdemengen waren in dem salzsauren Auszuge enthalten : Nr. I = 3,790, Nr. II = 3,412, Nr. III = 3,498 und Nr. IV = 3,428.

II. *Analysen der Düngerarten.*

1. *Guano* *).

100 Theile lufttrockener Guano enthielten:

	I.		II.	
Wasser	14,53		12,55	
Flüchtige u. verbrennliche Bestandtheile	52,10		53,18	
Stickstoff		15,38		14,18
Asche	33,37		34,27	
	100,00		100,00.	

100 Theile Guanoasche enthielten:

	I.	II.
Kali	1,56	2,03
Natron	10,98	9,47
Magnesia	2,56	2,10
Kalk	34,48	37,13
Eisenoxyd	0,69	0,74
Phosphorsäure	41,00	40,16
Schwefelsäure	1,85	2,24
Chlor	—	3,01
Kieselsäure u. Sand	4,67	2,33
	97,97	99,19.

Auf 100 Theile lufttrockenen Guano diese Aschenbestandtheile berechnet:

	I.	II.
Kali	0,52	0,70
Natron	3,67	3,24
Magnesia	0,86	0,72
Kalk	11,51	12,72
Eisenoxyd	0,23	0,25
Phosphorsäure	13,68	13,77
Schwefelsäure	0,62	0,77
Chlor	—	1,03
Kieselsäure u. Sand	1,56	0,80
	32,65	34,02
Ab das dem Chlor entsprechende Aequivalent an Sauerstoff	—	0,18
		33,84.

*) Die Analyse I rührt von Herrn Dr. W. Mayer her; sie bezieht sich auf den Guano, welcher im Jahre 1856 zur Düngung diente. II ist die Zusammensetzung des Guano, welcher im Jahre 1857 zur Düngung verwendet wurde.

2. *Chilisalpeter.*

100 Theile käuflicher Chilisalpeter enthielten :
61,4 pC. Salpetersäure oder 94,8 pC. salpetersaures Natron.

3. *Kalisalpeter* *).

Salpetersäure	50,63
Kali	45,66
Wasser	0,91
	97,20.

4. *Schwefelsaures Ammoniumoxyd.*

100 Theile schwefelsaures Ammoniumoxyd enthielten :

Ammoniumoxyd	37,87
Schwefelsäure	58,24
	96,11.

5. *Gedämpfte Knochen.*

100 Theile gedämpfte Knochen enthielten :

Wasser	7,48
Stickstoff	4,27
Asche	59,96
Phosphorsäure	23,69.

6. *Gefällter Phosphorit* *).

100 Theile gefällter Phosphorit enthielten :

Eisenoxyd	3,60
Kalk	24,99
Magnesia	6,08
Phosphorsäure	26,30
Wasser	34,34
Kieselsäure u. Alkalien	4,69
	100,00.

7. *Superphosphat ohne Stickstoff von Frankfurt* *) (*aufgeschlossener Phosphorit*).

Phosphorsäure	20,99 pC.;	Phosphorsäure im Wasserauszug	5,81
Schwefelsäure	23,22 „	„ „ Säureauszug	15,17.

8. *Superphosphat mit Stickstoff von Frankfurt* (*aufgeschlossener Phosphorit mit Prefsrückständen*).

100 Theile lufttrockenes Superphosphat mit Stickstoff enthielten :

Wasser	7,00
Stickstoff	1,87
Phosphorsäure	23,51, davon
a) im Wasserauszuge	6,64
b) „ Rückstande	16,87.

*) Analysirt von Hrn. Dr. W. Mayer.

III. *Untersuchung von Gersten- und Waizenkörnern, sowie von Gerstenstroh.*

Die Reinigung der Substanzen geschah auf das Sorgfältigste; die der Körner wurde nach der von Rose angegebenen Methode *) vorgenommen. Es tritt hierbei — wie schon Rose bemerkte — kein Verlust an löslichen Salzen ein. Bei zwei Bestimmungen in je 25 Grammen sorgfältig mit einem Tuche gereinigter Körner wurden 0,237 und 0,241 Grm. *Chloralkalien* erhalten, bei eben zwei solcher Versuche mit derselben Gerste, wobei die Körner jedoch den Rose'schen Reinigungsprocefs erfahren hatten, ergaben die Bestimmungen 0,246 und 0,249 Grm. Chloralkalien. Wenn nun auch die Unterschiede in den Mengen der erhaltenen Chloralkalien nur geringe sind, so ist doch das constante Mehr in beiden Versuchen für die Rose'sche Reinigungsmethode sprechend; aufserdem ist bewiesen, dafs durch diese Reinigungsmethode bei den Körnern keine Verluste zu befürchten sind. — Die zu den Versuchen verwendete Gerste war Saatfrucht von Bogenhausen.

Bei dem *Stroh* wurden die einzelnen Halme vom anhängenden Staube durch Abwischen mit einem leinenen Tuche befreit.

Die Darstellung der *Asche* zur Analyse geschah in Platinschalen unter Zusatz von Baryt in der Muffel **). Die *Stroh*asche wurde hierdurch in einem vollkommen aufgeschlossenen Zustande erhalten. Mit aller Aufmerksamkeit verfuhr man, um etwaigem *Kalk*verlust vorzubeugen. Bei der gröfseren Menge Kalk und Baryt, welche die Strohasche im Verhältnisse zur Körnerasche enthielt, wurden hier alle

*) Rose's Handbuch der analytischen Chemie Bd. II, S. 774.

**) Diese Annalen LIV, 353; LXXIII, 339 u. CI, 136.

Niederschläge von schwefelsaurem Baryt noch mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Berührung gesetzt und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der etwa mitgefällte Gyps, durch den Einflufs des kohlensauren Ammoniaks in kohlensauren Kalk verwandelt, löste sich hierbei.

Bei der Bestimmung des *organischen Bestandes* wurden 150 Grammen Körner auf's Sorgfältigste zerkleinert, und von dieser so erhaltenen und bei 100° C. getrockneten Durchschnittsprobe die einzelnen, zur Analyse bedürfenden Mengen genommen. Die *Fett*bestimmung geschah nach der Methode von Bibra*). Das Getreidepulver wurde hierbei mit gröberem Pulver von Bergkrystall gemischt in die Extractionsröhre gebracht. Die *Holzfaser* bestimmte man nach Peligot's Vorschlag, indem man das Getreidepulver mit einem klaren Malzauszuge in Berührung brachte und die rückständige Faser dann mit sehr verdünnter Kalilauge (3 pC.) und Salzsäure (3 pC.), mit Aether, Alkohol und Wasser behandelte. Die Methode der *Stärke-* (und Gummi-) Bestimmung bestand in Ueberführung dieser in Zucker und Bestimmung des letzteren mittelst der Fehling'schen Flüssigkeit**). Der gröfste Theil des Klebers wurde vor der Ueberführung der Stärke aus dem Getreidepulver durch schwefelsäurehaltigen Alkohol entfernt. Es wurde durch einen Vorversuch $^1/_2$ Grm. Stärkemehl durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker übergeführt, theils um sich von der Länge der Zeit, welche hierzu nöthig ist, zu überzeugen, theils zur Prüfung der Methode. Das verwendete Stärkemehl war käufliches und es hatte vor der Ueberführung in Zucker gleichfalls die Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erfahren. 100 Theile des so behandelten und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume

*) v. Gorup-Besanez, zoochemische Analyse S. 16.

**) Diese Annalen LXXII, 106 u. CVI, 72.

getrockneten Stärkemehls entsprechen 106,4 Traubenzucker oder beinahe 96 pC. Stärke. Leider wurde versäumt, die völlige Reinheit dieses Stärkemehls durch die Elementaranalyse festzustellen, wefshalb man auch den sich ergebenden Fehler nicht in Rechnung zog.

Den *Stickstoff*gehalt bestimmte man durch Glühen des Getreidepulvers mittelst überschüssigem Natronkalk und Auffangen des gebildeten Ammoniaks in Normalsäure. Die zur Sättigung gekommene Menge Säure wurde durch Zurücktitriren mittelst Natronflüssigkeit festgestellt. Die Natronflüssigkeit war so verdünnt, dafs 3 CC. = 2 CC. Normalsäure entsprechen.

Durch Trocknen bei 100° C. erfuhr man den *Wasser*gehalt der Substanzen.

Beim Waizen wurde nur der Stickstoffgehalt bestimmt, eben so beim Stroh. Es war bei letzterem viel schwieriger, es in die zur Analyse geeignete freie Vertheilung zu bringen, als bei den Körnern.

Zusammenstellung und Berechnung.

100 Theile Asche sind zusammengesetzt :

Bezeichnung.	Natron	Kali	Magnesia	Kalk	Eisenoxyd	Chlor	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Summe
1. Gerstenkörner.										
A. Bogenhausen :										
1) Saatfrucht	2,95	19,90	7,24	2,23	0,68	1,07	32,48	2,93	30,46	99,94
2) Gedüngt mit Guano	4,98	18,45	7,14	2,68	0,71	1,12	32,63	2,99	29,18	99,88
3) „ „ schwefelsaurem Ammoniak	2,22	15,74	7,01	2,23	0,58	0,81	34,35	2,81	34,35	99,80
4) „ „ Kochsalz u. schwefels. Ammoniak	5,19	16,58	6,88	2,46	0,65	1,12	32,55	2,74	31,71	99,68
5) „ „ mit gedämpften Knochen	2,35	15,54	6,92	2,86	0,58	1,01	31,67	2,40	34,56	97,89
6) „ „ Superphosphat u. Stickstoff	3,37	16,15	6,81	3,22	0,67	1,13	33,05	2,98	32,35	99,73
7) „ „ gefälltem Phosphorit u. Gyps	2,30	14,98	6,41	2,94	0,70	0,86	31,66	2,95	36,73	99,53
B. Schleifsheim :										
8) Saatfrucht	3,18	19,89	6,97	2,39	0,76	0,98	31,83	2,65	31,81	100,46
9) Gedüngt mit Superphosphat	1,87	20,30	7,27	3,05	0,71	0,99	33,69	2,69	29,20	99,77
10) „ „ „ , Kochsalz u. schwefels. Ammoniak	5,68	18,53	7,09	2,75	0,66	1,22	31,52	2,67	29,75	99,87
C. Weihenstephan :										
11) Saatfrucht	5,81	20,90	7,20	2,80	0,71	1,16	33,17	2,64	27,51	101,90
12) Gedüngt mit Natronsalpeter	5,96	19,65	6,71	2,60	0,67	1,38	31,82	2,63	30,33	101,75
13) „ „ Kalisalpeter	4,51	20,27	6,98	2,54	0,66	1,21	31,08	2,82	29,75	99,82
14) Gerste zum Bierbrauen vorzüglich geeignet	4,20	21,89	7,21	2,80	0,57	1,12	31,36	2,64	28,12	99,91
2. Waizen.										
Bogenhausen :										
15) Ungedüngt	1,18	28,56	11,86	2,73	0,55	0,56	49,48	2,22	2,35	99,49
16) Gedüngt mit Superphosphat	1,45	28,17	12,10	2,45	0,48	0,49	50,64	2,13	2,06	99,97
3. Stroh von Gerste.										
Schleifsheim :										
17) Gedüngt mit Superphosphat	3,43	11,25	3,02	7,54	1,80	2,41	5,57	2,95	62,19	100,16
18) „ „ „ , Kochsalz u. schwefels. Ammoniak	5,11	10,76	2,95	8,02	1,98	2,98	6,10	2,88	58,62	99,40
Weihenstephan :										
19) Gedüngt mit Natronsalpeter	5,24	12,82	2,98	6,70	1,89	2,48	6,24	2,71	58,78	99,84
20) „ „ Kalisalpeter	4,62	13,34	2,94	6,87	1,83	2,31	6,08	2,62	59,03	99,64

100 Theile lufttrockene Substanz enthalten :

Bezeichnung		Stickstoffhaltige Bestandtheile	Stickstoff	Stärke	Zellstoff	Fett	Wasser	Asche	Summe
Gerstenkörner *)	1	11,10	1,72	58,04	7,89	2,04	13,35	2,51	94,93
	2	11,35	1,76	59,32	6,43	2,31	13,69	2,53	95,63
	3	12,07	1,87	53,51	10,86	1,71	13,62	2,58	94,35
	4	11,10	1,72	58,03	8,04	1,83	13,72	2,49	95,21
	5	12,06	1,86	51,85	11,89	1,75	13,97	2,66	94,18
	6	12,32	1,91	54,65	9,07	1,66	13,40	2,62	93,72
	7	12,01	1,84	52,95	11,52	1,74	13,46	2,64	94,32
	8	11,80	1,83	57,32	8,11	2,00	13,30	2,54	95,07
	9	12,32	1,90	56,92	7,34	2,12	13,39	2,55	94,64
	10	11,55	1,79	58,30	6,93	2,09	13,64	2,51	95,02
	11	11,48	1,78	60,43	5,52	2,16	13,42	2,54	95,55
	12	10,97	1,70	60,68	6,14	2,25	13,47	2,52	96,03
	13	10,71	1,66	61,07	5,72	2,35	13,54	2,51	95,90
	14	11,22	1,74	61,22	5,63	2,14	13,24	2,52	95,97
Waizen	15	—	1,98	—	—	—	14,26	1,85	—
	16	—	2,06	—	—	—	14,12	1,82	—
Gersten-stroh	17	—	0,41 †)	—	—	—	9,45	4,93	—
	18	—	0,44	—	—	—	9,82	4,85	—
	19	—	0,46	—	—	—	10,39	5,06	—
	20	—	0,43	—	—	—	10,44	5,06	—

Ich knüpfe einige Betrachtungen an die mitgetheilten Zahlen.

Berechnet man die wichtigsten, durch die Analyse gefundenen Bestandtheile der erwähnten Ackererden auf den Quadratmeter und die Hectare ††), bei 10″ Tiefe, so ergeben sich folgende Zahlen †††) :

*) Die Nummern beziehen sich auf die anderseitigen Bezeichnungen.

†) In 100 Theilen der getrockneten Substanzen.

††) Einem Hectare entsprechen ziemlich nahe drei bayerische Morgen (2,935).

†††) Bei der Berechnung wurde das Gewicht eines Quadratmeters Erde von 10 Zoll Tiefe — gestützt auf das Gewicht eines Liters Erde und des specifischen Gewichtes der Steine — im Zustande der Trockenheit zu 528 Pfunden bei Weihenstephan und Bogen-

1 Quadratmeter Ackererde bei 10 Zoll Tiefe enthält in Pfunden *):

	I.	II.	III.	IV.
	Bogenh. Erde	Schleifsh. Erde		Weihensteph. Erde
	($18^{56}/_{57}$)	($18^{56}/_{57}$)	($18^{57}/_{58}$)	($18^{56}/_{57}$)
Kali	0,59004	0,91825	0,53352	1,18443
Natron	0,07392	0,19466	0,04614	0,92280
Phosphorsäure .	0,67012	0,47527	0,24243	1,04263
Lösliche Kieselsäure	3,55072	2,89777	2,66700	2,83500
Stickstoff . . .	1,02960	0,95054	0,55757	1,16036.

1 Hectare Ackererde, bei 10 Zoll Tiefe, enthält in Pfunden:

	I.	II.	III.	IV.
	Bogenh.	Schleifsh.		Weihensteph.
Kali	5900	9182	5335	11844
Natron	739	1946	461	9228
Phosphorsäure .	6701	4752	2424	10426
Lösliche Kieselsäure	35507	28977	26670	28350
Stickstoff . . .	10296	9505	5575	11603.

Es ist nun die Frage: „Reichen diese Mengen pflanzlicher Nährstoffe im Boden hin, um eine mittlere Gerstenernte zu erzielen?"

Ich lege bei Beantwortung dieser Frage das zu Grunde, was Liebig in seinen naturwissenschaftlichen Briefen über moderne Landwirthschaft, über die Art und Weise sagt, in welcher die Pflanzen ihre Nahrung beziehen.

Wenn die Ackerkrume keinen der wichtigsten pflanzlichen Nährstoffe an das Wasser abgiebt, sondern dieselben einer mit ihr in Berührung kommenden Lösung entzieht, so erhalten die Pflanzen ihre Nahrung nicht durch eine solche zugeführt **). Die Pflanzenwurzel mufs sich ihre Nahrung

hausen, und zu 646 Pfunden bei Schleifsheim angenommen. Da sich die Analysen nur auf die Feinerde beziehen, so mufste das Gewicht der Steine bei der Berechnung gleichfalls in Ansatz gebracht werden.

*) 1 Pfund = 500 Grm.; das bayerische Pfund = 560 Grm.

**) Diese Annalen CV, 109 u. CVII, 36.

selbst suchen; sie nimmt dieselbe unter Mitwirkung des Wassers, in unmittelbarer Berührung mit der Ackerkrume auf. Soll sich daher eine Pflanze entwickeln, so mufs sie die Nahrungsstoffe da vorfinden, wo sie eben wächst.

Die Gröfse der Nahrungsaufnahme durch die Pflanzenwurzel wird also abhängen von der Gröfse ihrer aufsaugenden Oberfläche und von der Menge Nahrungsstoffe, welche die kleinsten Theilchen der Ackerkrume, die mit der Wurzel in Berührung kommen, absorbirt (aufnahmsfähig) enthalten.

Von dem Bodenzustande (physikalisch), welcher mit der Nahrungsaufnahme durch die Wurzel in Beziehung steht, sehe ich hier ab.

Eine Hectare Land liefert einen mittleren Ertrag an Gerstenkörnern von 4600 Pfunden und einen solchen an Gerstenstroh von 8000 Pfunden (Wolf).

Werden die mitgetheilten Analysen zu Grunde gelegt, so zeigen die lufttrockenen Gerstenkörner einen durchschnittlichen Aschengehalt von 2,55 pC., das lufttrockene Gerstenstroh einen solchen von 4,98 pC.

In 100 Theilen Körnerasche sind enthalten*) : 3,9 pC. Natron, 18,4 pC. Kali, 32,43 pC. Phosphorsäure und 31,3 Kieselsäure.

In 100 Theilen Strohasche sind enthalten : 4,6 pC. Natron, 12,4 pC. Kali, 6,0 pC. Phosphorsäure, 59,9 pC. Kieselsäure.

Auf 100 Theile lufttrockene Gerstenkörner treffen 1,8 pC. Stickstoff und auf 100 Theile eben solches Stroh 0,38 pC. Stickstoff.

Es werden demnach einer Hectare Land durch eine mittlere Gerstenernte entzogen :

---

*) Es sind die Durchschnittszahlen der sämmtlichen hier mitgetheilten Analysen.

	Kali	Natron	Phosphor-säure	Kiesel-säure	Stick-stoff	
In den Körnern	21,60	4,57	38,04	36,71	82,80	Pfund
Im Stroh	49,40	18,33	23,09	238,64	30,40	„
Zusammen	71,00	22,90	61,13	275,35	113,20	„

Die Gesammtmenge der Aschenbestandtheile, welche die Gerstenkörner einer Hectare entziehen, beträgt 117,3 Pfunde, die welche das Stroh entzieht 398,4 Pfunde.

Wenn man sich denkt, dafs die auf einem Hectare Feld wachsenden Gerstenpflanzen dem Boden $^1/_{100}$ an Aschenbestandtheilen und — in der Voraussetzung, dafs aller Stickstoff durch die Wurzeln aufgenommen werde — an Stickstoff entziehen, so würde jeder Quadratdecimeter Feld auf 10 Zoll Tiefe enthalten müssen :

„25,79 Grm. Asche und darin 3,55 Grm. Kali, 1,145 Grm. Natron, 3,06 Grm. Phosphorsäure, 13,768 Grm. Kieselsäure und 5,66 Grm. Stickstoff *)“;

oder in 1 Hectare Land, bei 10 Zoll Tiefe, müssen — soll dasselbe einen mittleren Ertrag an Gerste geben — enthalten sein :

Natron	2290	Pfund
Kali	7100	„
Phosphorsäure	6113	„
Kieselsäure	27535	„
Stickstoff	11320	„

Aus der Vergleichung der Mengen Nahrungsstoffe, welche als nöthig berechnet wurden, um auf einer Hectare Land eine mittlere Gerstenernte zu erzielen, mit denen, welche durch die Bodenanalyse wirklich gefunden wurden, ergiebt sich, dafs im *Bogenhäuser* Boden die Mengen der Phosphorsäure und Kieselsäure für eine mittlere Gerstenernte ausreichend, ja sogar im Ueberschusse vorhanden waren; dafs

*) Wenn die Pflanzen die assimilirbaren Stickstoffverbindungen nur durch die Wurzeln bezögen, was in der Wirklichkeit nicht der Fall ist.

aber die gefundene Kalimenge nur 0,83 einer Mittelernte entsprach und die Gesammtmenge der Alkalien nur einer solchen von 0,65. Im *Weihenstephaner* Boden waren die Alkalien und die Phosphorsäure in bedeutendem Ueberschufs vorhanden, die Menge der Kieselsäure betrug ein Mehr von 715 Pfund.

Es ist klar, dafs diese Berechnung nicht die Frage vollkommen zur Erledigung bringt, welche aufgestellt wurde. Es ist ja nur eine Annahme — aber wie es scheint die Wirklichkeit nicht erreichende —, dafs die aufsaugende Fläche der Wurzeln der Gerstenpflanzen, die auf 1 Quadratdecimeter wachsen, 100 Quadratmillimeter betragen. Betragen sie weniger, so mufs eine gröfsere Menge von Nahrungsstoffen in jedem Quadratdecimeter enthalten sein; würden sie hingegen 200 Quadratmillimeter betragen, so wäre nur die Hälfte der angeführten Nahrungsstoffe in jedem Quadratdecimeter nöthig. Defsgleichen „giebt nicht die Summe der Nahrungsstoffe, die sich im Boden befindet, ein Mafs ab für seine Ertragsfähigkeit, sondern sie hängt ab von den Theilen der Summe, die sich in den kleinsten Theilchen der Ackerkrume befinden, nur diese kommen mit der Wurzel in Berührung" *).

So sehr auch gestrebt wurde, durch die Bodenanalyse die Menge der absorbirten Nahrungsstoffe festzustellen, so kann doch diese Feststellung, bei der Natur der Ackererden, nur im günstigsten Falle eine annähernde sein. Aber selbst angenommen, die durch die Analyse gefundenen pflanzlichen Nährstoffe seien als absorbirt im Boden enthalten, so kommt es doch noch immer auf den *gleichen* Sättigungszustand der kleinsten Theilchen und auf ihre vollkommen *gleich*förmige mechanische Mischung an. Wenn in einem Boden durch die

---

*) Liebig's naturwissenschaftliche Briefe.

Analyse festgestellt würde, dafs seine Mengen absorbirte pflanzliche Nährstoffe geradezu ausreichend seien, um eine Mittelernte zu erzielen, so ist in den meisten Fällen — aus den angeführten Gründen der ungleichförmigen Mischung und des ungleichen Sättigungszustandes der kleinsten Theilchen — anzunehmen, dafs diese Mittelernte nicht oder nur unter gewissen Bedingungen erzielt wurde *).

Dieses vorausgeschickt, gewinnen aber die Zahlen an Interesse, wenn man sie mit den Ernteergebnissen der analysirten Böden vergleicht. — Der höchste Ertrag, den der Bogenhauser Boden lieferte, war 2028 Pfund Körner und 3967 Pfund Stroh — also die Hälfte einer Mittelernte —, der höchste Ertrag des Weihenstephaner Bodens war 4704 Pfund Körner und 7992 Pfund Stroh — etwas über eine Mittelernte — von der Hectare **). Die Zahlen erklären aufserdem die vorzügliche Wirkung, welche die verbreitbare Phosphorsäure auf dem Boden von Schleifsheim übte; sie beweisen ferner :

---

*) Dafs wirklich im Bogenhauser Boden die Vertheilung der durch die Analyse gefundenen pflanzlichen Nährstoffe keine gleichförmige war, beweisen die Wirkungen des Chilisalpeters, Kochsalzes u. s. w. (diese Annalen CVI, 185). Der Chilisalpeter und das Kochsalz — abgesehen von ihren Elementen, als pflanzliche Nährstoffe — entsprechen in ihrer Wirkung, wenigstens bezüglich der Phosphorsäure, einer (beständigen) Bodenbearbeitung. Die Bodenbearbeitung aber ist gleichbedeutend mit Vergröfserung der aufsaugenden Wurzeloberfläche. (Erfolge des Behäckelns der Waizenflanzen.) Eben so kann z. B. in einem Kalkboden eine kleinere Quantität Nahrungsstoffe wirksamer sein, als in einem Thonboden. Die Träger der absorbirten Nahrungsstoffe, hier die Kalktheilchen, sind ja löslich in kohlensaurem Wasser und hierdurch ist die Möglichkeit einer gewissen Wandelbarkeit der Nährstoffe — wie durch mechanische Bearbeitung u. s. w. — gegeben.

**) Ergebnisse landwirthschaftlicher u. s. w. Versuche der Versuchsstation zu München. Zweites Heft, S. 6 u. f.

„dafs von dem im Boden in kleinster Menge enthaltenen, nothwendigen pflanzlichen Nahrungsstoffe der Ertrag abhängig ist“,

„dafs ein enormer Ueberschufs pflanzlicher Nährstoffe im Boden vorhanden sein mufs, wenn dieser eine mittlere Ernte liefern soll; sie bestätigen aber hiermit gleichzeitig die Wahrheit des Liebig'schen Satzes: *Der Dünger wird nicht dem Boden gegeben, um ihn fruchtbar zu machen, sondern um seine Fruchtbarkeit zu erhalten*“.

Die Anzahl der Analysen der Gerstenkörner halte ich für hinreichend zur nachfolgenden Betrachtung.

Zusammensetzung der Aschen: Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Aschen habe ich nicht so bedeutend gefunden, als sie andere Analysen angeben. Die der Untersuchung unterworfenen Substanzen waren, wenn auch unter ziemlich gleichen klimatischen Verhältnissen, doch auf sehr verschiedenen Böden (physisch und chemisch) und unter dem Einflusse verschiedener Düngstoffe gewachsen und gröfsere Unterschiede in dem Mengenverhältnisse einzelner Bestandtheile der Aschen somit möglich gewesen. Dafs *kleinere* Unterschiede vorhanden sind, ergaben die Analysen.

Die Unterschiede treten vorzüglich bei den Alkalien und der Kieselsäure auf; die übrigen Bestandtheile, besonders die Magnesia und die Phosphorsäure, sind in ihren Mengen wenig wechselnd.

Organischer Bestand der Körner: Bei den bestimmten organischen Stoffen sind die Unterschiede in die Augen fallender; aber wie sie sich bei den Aschen vorzüglich auf die Alkalien und die Kieselsäure beziehen, so hier auf den Zellstoff und das Stärkemehl. Die Unterschiede in den Mengen des Stickstoffs wechseln in engen Grenzen.

Der *Wasser*gehalt der Körner bietet wenig Abweichungen, eben so sind die *Aschenprocente* sich ziemlich gleich.

Verhältnifs der Basen und Säuren in der Asche der Gerstenkörner : In der nachfolgenden Tabelle ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure unberücksichtigt geblieben; die Mengen basischer Sauerstoff, welche dem selbstständig aufgeführten Chlor und der gefundenen Schwefelsäure entsprechen, sind abgezogen.

In 100 Theilen Asche sind enthalten :

Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.
1	4,13	3,73	7,03	18,26	16 : 41,5
2	4,42	3,83	7,40	18,38	16 : 39,7
3	3,24	3,62	6,11	19,18	16 : 50,2
4	4,15	3,65	7,00	18,23	16 : 41,7
5	3,33	3,76	6,28	17,84	16 : 45,6
6	3,61	3,84	6,57	18,62	16 : 45,3
7	3,25	3,51	5,98	17,84	16 : 47,7
8	4,19	3,70	7,14	17,93	16 : 40,2
9	3,93	3,98	7,14	18,98	16 : 42,5
10	4,61	3,82	7,62	17,78	16 : 37,5
11	4,97	3,89	8,07	18,69	16 : 37,0
12	4,77	3,62	7,55	17,93	16 : 38,2
13	4,51	3,71	7,38	17,51	16 : 37,9
14	4,80	3,86	7,88	17,67	16 : 35,9

(I = Sauerstoff der Alkalien; II = Sauerstoff der alkalischen Erden mit dem Eisenoxyde; III = Gesammtmenge des basischen Sauerstoffes, nach Abzug der dem Chlor und der Schwefelsäure entsprechenden Menge; IV = Sauerstoff der Phosphorsäure; V = Verhältnifs des basischen Sauerstoffes zum Sauerstoffe der Phosphorsäure.)

Die Sauerstoffmengen der alkalischen Erden mit dem Eisenoxyde sind sehr constant; die Unterschiede in den Gesammtmengen des basischen Sauerstoffes rühren von dem verschiedenen Gehalte der Aschen an Alkalien her.

Wie sich aus dem Verhältnisse des Sauerstoffes der Basen — nach Abzug der Menge, welche dem Chlor und der Schwefelsäure entspricht — zum Sauerstoffe der Phosphorsäure ergiebt, enthalten die *Aschen* der Gerstenkörner im Wesentlichen *pyrophosphorsaure Verbindungen*.

Aschenprocente und organische Substanzen : Der Aschengehalt der Gerstenkörner verglichen mit deren organischem Bestande ergeben kaum Beziehungen; — es scheint hier nur die Qualität und Quantität der einzelnen Aschenbestandtheile zu entscheiden. Die einzige Folgerung wäre, dafs die Körner, welche den höchsten Gehalt an Stickstoff und hauptsächlich an Cellulose und den geringsten Stärkegehalt ergaben, den höchsten Aschengehalt zeigten. (Analysen 3, 5, 6 und 7.)

10000 Theile Gerstenkörner enthalten :

	3.	5.	6.	7.
Asche	258	266	262	264
Stickstoff	187	186	191	184
Cellulose	1086	1189	907	1152
Stärke	5351	5183	5465	5295.

Stickstoff und Phosphorsäure : Zwischen der Phosphorsäure und dem Stickstoffe besteht ein bestimmtes Verhältnifs; auf 1 Theil Phosphorsäure kommen nahezu dieselben Mengen Stickstoff.

1 Phosphorsäure entsprechen Stickstoff :

1) 2,11	4) 2,12	7) 2,20	10) 2,26	13) 2,13
2) 2,19	5) 2,16	8) 2,26	11) 2,15	14) 2,12.
3) 2,11	6) 2,20	9) 2,21	12) 2,16	

Im Durchschnitte kommen auf 1 Theil Phosphorsäure 2,17 Theile Stickstoff. Wie man sieht weicht diese Zahl nur sehr wenig von den auf 1 Phosphorsäure berechneten Stickstoffmengen in den 14 Körnersorten ab. 100 Theile lufttrockene Gerstenkörner enthalten im Durchschnitte 0,815 Phosphorsäure und 1,8 Stickstoff.

Kieselsäure und Cellulose : Mit der Vermehrung der Zellstoffmenge steigert sich auch der Kieselsäuregehalt in den Gerstenkörnern.

10000 Theile Gerstenkörner enthalten :

	Kieselsäure	Zellstoff		Kieselsäure	Zellstoff
11)	68,51	552	1)	76,45	789
14)	70,86	563	4)	78,96	804
2)	73,82	643	8)	80,79	811
9)	74,46	734	6)	84,76	907
13)	74,67	572	3)	88,62	1086
10)	74,67	693	5)	93,78	1189
12)	74,99	614	7)	96,97	1152.

Alkalien und Stärkemehl : Stellt man die Aschenbestandtheile und die organischen Bestandtheile der Gerstenkörner neben einander, so ergiebt ein Blick, dafs der Gehalt an Kali nicht in ein Verhältnifs gebracht werden kann mit dem Gehalte der Körner an Stärkemehl. Berechnet man jedoch den Werth des Natrons auf Kaliwerth, so folgen den Schwankungen im Alkaliengehalte die des Stärkemehls. Aufserdem ist es klar, wenn in der That ein Zusammenhang zwischen Stärke und Alkalien besteht, dafs auf dieselbe Menge Sauerstoff der Alkalien gleiche Mengen Stärke kommen müssen.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen Kali, Natron und Stärkemehl zusammengestellt, welche in 10000 Theilen Gerstenkörner enthalten sind, ferner die Mengen Stärke, welche auf 1 Theil Sauerstoff der Alkalien treffen.

10000 Theile Körner enthalten :

Nr.	Natron	Kali	Kali *)	Stärke	1 Sauerstoff der Alkalien entspricht †)
11	14,66	52,05	74,37	6043	505
14	10,58	55,16	71,26	6122	534
12	14,67	48,58	70,94	6068	538
13	11,32	50,88	68,12	6107	561
10	14,26	46,51	68,22	5830	535
2	12,60	46,68	65,87	5932	562
8	8,07	50,52	62,49	5732	557
1	7,40	49,95	61,22	5804	593
4	12,92	41,28	60,95	5803	597
9	4,77	51,76	59,02	5692	607
6	8,83	42,31	55,69	5465	620
5	6,68	42,16	52,30	5185	619
3	5,72	40,60	49,31	5351	637
7	6,07	39,55	48,79	5295	648

*) Summen der dem Natron äquivalenten Kalimenge und der Menge des vorhandenen Kali's.

†) Nach Abzug der dem Chlor entsprechenden Sauerstoffmenge.

Auf 1 Theil Sauerstoff der Alkalien kommen durchschnittlich 579 Theile Stärke. In 100 Theilen lufttrockener Gerstenkörner sind durchschnittlich 0,588 Alkalien — als Kali berechnet — und 57,4 Stärkemehl enthalten. Im Verhältnisse enthalten die an Stärkemehl und Alkalien ärmsten Körner auf dieselbe Menge Alkalien höhere Stärkemengen.

Die Mengen Stärke, welche sich auf 1 Theil Sauerstoff der Alkalien berechnen, sind nicht so gleich wie die Mengen Stickstoff, welche auf 1 Theil Phosphorsäure kommen. Sie würden es jedoch in erhöhtem Grade sein, wenn es möglich wäre, so scharf die Stärke zu bestimmen, wie solches bei der Stickstoffbestimmung geschehen kann; sie würden es sein, wenn nicht geringe Mengen Alkalien mit grofsen Mengen Stärke im Verhältnisse ständen. Dafs aber trotzdem die gefundenen Zahlen einen thatsächlichen Zusammenhang zwischen den Alkalien und der Stärke beweisen, erscheint mir um so gewisser, als sich dieser Zusammenhang überall (siehe unten) herausstellt *).

Das *Natron* ist ohne Zweifel von Wirkung auf die Erzeugung des Stärkemehls in der Gerstenpflanze. Ob das Natron nothwendig ist für die Entwickelung der Gerstenpflanze, lasse ich dahingestellt; dafs es aber in derselben eine ähnliche Rolle (siehe die Tabelle) spielt, wie das Kali, ist hingegen wohl anzunehmen.

Phosphorsäure, Basen, Asche und Stärkemehl : Die Phosphorsäure macht so ziemlich den dritten Theil der Asche der Gerstenkörner aus; in der Asche ist sie jedoch in verschiedenem Sättigungsgrade enthalten. *Je saurer die Phosphate sind, eine desto geringere Menge Stärke enthalten die Körner.*

---

*) Es ist einzusehen, — bedenkt man die Natur des Untersuchungsmaterials und die Schärfe der bezüglichen analytischen Methoden —, dafs hier keine absolute, sondern nur annähernde Resultate zu erzielen waren.

Scheinbar correspondirt also der Gehalt an Stärke mit den Mengen der basischen Stoffe im Gerstenkorne; allein, wie gesagt, nur scheinbar, denn der mehr oder minder saure Character der phosphorsauren Verbindungen ist hier immer nur bedingt durch eine geringere oder gröfsere Menge *Alkali*, — die Mengen der alkalischen Erden sind ja in den 14 Analysen beinahe dieselben.

In der Tabelle sind die Mengen Asche, Stärke und Cellulose, welche auf 1 Theil Phosphorsäure kommen, so wie der mehr oder minder saure Character der phosphorsauren Verbindungen zusammengestellt.

Nr.	Auf 1 Theil Phosphorsäure kommen			Verhältnifs des basischen O zum O der PO_5
	Asche	Stärke	Zellstoff	
3	2,94	60,38	12,03	16 : 50,2
5	3,09	61,00	13,83	16 : 45,6
7	3,17	62,00	13,78	16 : 47,7
6	3,03	63,11	10,47	16 : 45,3
9	2,97	66,24	8,54	16 : 42,5
8	3,13	70,90	10,03	16 : 40,2
1	3,08	71,07	9,68	16 : 41,5
4	3,07	71,60	9,92	16 : 41,7
2	3,08	72,20	7,83	16 : 39,7
11	3,08	73,16	6,70	16 : 37,0
10	3,18	73,69	8,76	16 : 37,5
12	3,20	77,15	7,81	16 : 38,2
14	3,19	77,46	7,12	16 : 35,9
13	3,22	78,28	7,33	16 : 37,9

Es dürfte das Angeführte einen neuen Beweis abgeben für den Zusammenhang zwischen Alkalien und Stärke. Aus der Tabelle ergiebt sich aufserdem, dafs der Zellstoffgehalt ein höherer ist, wenn die Verbindungen der Phosphorsäure saurer sind.

Wenn in Wirklichkeit constante Verhältnisse zwischen den anorganischen Bestandtheilen und den organischen sich in bestimmten Pflanzenorganen ergeben; wenn nachgewiesen werden kann, dafs mit dem Steigen und Fallen der Phos-

phorsäure z. B., oder der Alkalien in denselben, auch ein solches stattfindet mit gewissen organischen Bestandtheilen; wenn die Verschiedenheiten, welche sich bei den Analysen bestimmter Pflanzenorgane herausstellen, zwar immer ihren Grund haben in den verschiedenen Mengen der vorhandenen Bestandtheile, dafs aber, — mögen diese Verschiedenheiten der Analysen noch sehr gegen einander hervortreten —, trotzdem sich doch stets zwischen den einzelnen anorganischen und organischen Verbindungen *dasselbe* Verhältnifs herausstellt —, ich sage, wenn diese Voraussetzungen durch die Analyse bestätigt werden, dann würde man auch wohl zur Annahme berechtigt sein, es müssen irgend welche Beziehungen bestehen zwischen diesen anorganischen Pflanzenbestandtheilen und der Bildung der organischen. — Es wäre dann gewifs nicht voreilig, zu behaupten: hat sich in dem Gerstenkorne eine gewisse Menge Stärke erzeugt, so ist sie immer begleitet von einer bestimmten Menge Alkali; oder was dasselbe ausdrücken will: „Die quantitativen Verschiedenheiten der Aschen bestimmter Pflanzentheile halten Schritt mit denen der organischen Bestandtheile derselben". Man könnte dann sagen, die Zusammensetzung mehrerer derselben Pflanzentheile ist zwar verschieden von einander, allein die Verschiedenheiten beziehen sich blofs auf die absoluten Mengen der einzelnen den Pflanzentheil bildenden Stoffe, sie beziehen sich aber nicht auf deren relatives Verhältnifs, denn überall haben bestimmte Mengen der anorganischen Stoffe (in demselben Pflanzentheil) gleiche Mengen organischer im Gefolge. Dann ist aber ein bestimmter Pflanzentheil kein zusammengewürfeltes, zufälliges Ding, regellos aus verschiedenen Mengen der einzelnen Bestandtheile bestehend, sondern alle Pflanzentheile derselben Art sind, trotz ihrer Verschiedenheit, gesetzmäfsig zusammengesetzt, und die Gesetzmäfsigkeit ist ausgedrückt durch die constanten

Verhältnisse zwischen den anorganischen und den organischen Stoffen.

Dafs bei solchen Untersuchungen nur ausgegangen werden kann von wohlcharacterisirten Pflanzentheilen und vorerst nur von solchen, die ihre Reife, d. i. ihre völlige Ausbildung erlangt haben, ist selbstverständig. — Wenn die Analyse etwas aussagen soll über die Bestandtheile des Muskels, so verbrenne und untersuche ich nicht die Knochen mit; und wenn ich die chemische Zusammensetzung der Blutkörperchen ergründen will, so ziehe ich nicht die ganze Blutflüssigkeit mit in die Untersuchung. Eben so wenig werde ich bei Untersuchung der Gerstenkörner das Stroh und die Spreu mit analysiren; ich glaube, man hätte bei dieser Untersuchung noch viel genauere Resultate erhalten, wenn es möglich gewesen wäre, die Körner unverletzt von ihrer strohartigen Hülle zu befreien. In gleicher Weise werde ich nicht in ihrer Ausbildung begriffene Pflanzentheile verwenden, um durch deren Analyse Verhältnisse zwischen den anorganischen und bestimmten organischen Stoffen festzustellen; — wie wäre es auch wohl möglich, ein etwaiges Verhältnifs, z. B. zwischen Kali und Zucker in unreifen Trauben, durch die Analyse zu begründen? Ein Anderes wäre es freilich, wenn die Analyse etwas über das „Wie" der Heranbildung der organischen Stoffe aussagen sollte.

Im Wesentlichen waren dieses die Voraussetzungen, von welchen bei der mitgetheilten Untersuchung ausgegangen wurde; — wie weit meine Arbeit als ein Beitrag zur Bestätigung dieser Voraussetzungen gelten kann, ergiebt sich aus den Untersuchungsresultaten.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

32. Beiträge zur Kenntnifs der Chinongruppe;

von *O. Hesse.*

Anschliefsend an meine früheren Mittheilungen *) theile ich meine Beobachtungen

IV. *über Carbohydrochinonsäure*

mit.

Diese Säure wird erhalten, wenn man zu einer wässerigen Chinasäurelösung so lange kleine Quantitäten Brom, etwa je 10 Tropfen, setzt, bis sich dasselbe, selbst nach mehrmaligem Umschütteln der Flüssigkeit, nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden noch auf dem Boden des Gefäfses abgelagert findet. Durch häufiges Umschütteln der Flüssigkeit wird die Reaction sehr beschleunigt und kann so geleitet werden, dafs bei Anwendung *reiner* Säure gar keine Gasentwickelung eintritt. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Brom abgegossen, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Dadurch wird eine in blafsgelben langen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Substanz abgeschieden, von welcher ich bei Anwendung von 30 Grm. Chinasäure kaum 0,2 Grm. erhielt.

Die klare Lösung wird hierauf so lange mit Bleicarbonat behandelt, bis dasselbe anfängt, organische Substanz auf-

---

*) Diese Annalen CX, 333.

zunehmen. Es wird filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Nach Entfernung des Bleiniederschlags, welcher die gesuchte Säure enthält, wird die Flüssigkeit noch mit Ammoniak versetzt, der gebildete Niederschlag aber für sich gesammelt. Der erste Bleiniederschlag wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit vor der Filtration aufgekocht und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft. In gleicher Weise wird der andere Bleiniederschlag behandelt, nur kann die resultirende Säure mit etwas Chinasäure verunreinigt sein, von welcher sie durch Aether getrennt wird, worin die Carbohydrochinonsäure sehr leicht löslich, die Chinasäure unlöslich ist.

Die rohe Säure bildet braun gefärbte Krystalle, welche mit Thierkohle gereinigt und ein- bis zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden müssen. Man erhält je nach den Umständen verschiedenartige Krystalle : garbenförmig gruppirte Nadeln, rhombische Blättchen und körnige Krystalle, sämmtlich von gleicher Zusammensetzung. Die Nadeln sind meistens farblos und bilden sich nur in einer concentrirten Lösung, verwandeln sich aber, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte, in die körnigen oder schuppigen Krystalle, die anfänglich als Kerne in den Nadelbüscheln erscheinen. Zugleich nehmen die letzteren Krystalle eine gelbe bis braune Farbe an, die für selbe characteristisch zu sein scheint. Die körnigen Krystalle sind ziemlich verzerrte Zwillingsgestalten und liefsen mir kein sicheres Urtheil über ihr Krystallisationssystem, das wahrscheinlich das monoklinische ist, zu. Die Krystallform der Nadeln ist, der Spaltungsebene nach zu schliefsen, die senkrecht auf der Hauptaxe steht, rhombisch und bietet eine sechsseitige Säule ($\infty P \,.\, \breve{P} \infty$) dar, deren Schlufs wegen

der Zerbrechlichkeit der oft 1 CM. langen Krystalle nie beobachtet werden konnte.

Die Carbohydrochinonsäure löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser; Wasser von 17° löst 2 bis 2,5 pC. der krystallisirten Säure auf. Sie besitzt einen sauren zugleich bitteren Geschmack und wegen ihrer Reaction gegen Lackmuspapier und Basen die entschiedensten Kennzeichen einer Säure. Die Salze der Säure sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser, un- oder schwerlöslich in Alkohol, und besitzen die Eigenschaft an der Luft sich braun zu färben. Die wässerige Lösung der Säure und ihrer Erdsalze giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, mit Silbersalpeter und Quecksilberchlorid Abscheidung von Metall, mit Kupferoxydhydrat Reduction zu Kupferoxydul.

Besonders gekennzeichnet ist diese Säure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid. Letzteres in geringster Quantität zur Säurelösung gebracht, erzeugt eine intensiv chromgrüne Färbung, ohne dafs wie beim Hydrochinon eine Fällung entstünde. Mittelst dieser Reaction glaube ich diese Säure in über 200° erhitzter Chinasäure, bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf eine verdünnte Chinasäurelösung und endlich bei der oxydirenden Wirkung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auf eine Lösung von chinasaurem Calcium nachgewiesen zu haben.

Setzt man zur Säurelösung viel Eisenchlorid, so kann die Reaction vernichtet werden. Diefs rührt weniger von der Oxydation, als der Gegenwart von Salzsäure her. Denn läfst man eine solche Lösung im Exsiccator zur Trockne verdampfen, so giebt die grünlichgelbe Masse mit Wasser sogleich die grüne Färbung wieder. Dieselbe wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure aufgehoben, bleibt aber ohne Zusatz dieser Säuren beim Kochen der Flüssigkeit, oder wenn sie dem Einflusse der Luft ausgesetzt wird, unverändert,

selbst wenn sich viel Samiak in der Lösung befindet. Salze, welche nicht neutral reagiren, verändern im Uebermafs zugesetzt mehr oder weniger die Färbung durch Eisenchlorid.

Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch auf die Carbohydrochinonsäure ein. Unter starker Erwärmung tritt heftige Gasentwickelung von salpetriger Säure ein und in der Flüssigkeit befindet sich alsdann sehr viel Oxalsäure neben einer gelben Materie. Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst in der Kochhitze nicht ein. Eben so verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure langsam auf und bräunt sich. Wird die Schwefelsäure erhitzt, so tritt starke Reaction ein, wobei sich besonders viel Kohle abscheidet.

Die lufttrockene Säure enthält Krystallwasser, das sie nicht im Exsiccator abgiebt. Bei 85° beginnt die Entwickelung von Wasser, welches sehr leicht bei 100° entweicht. Die Säure liefert schon unter der Schmelztemperatur von 201° ein Sublimat, das sich an den Wandungen des Gefäfses in feinen, metallglänzenden Blättchen absetzt. Bei 201° und besonders bei etwa 240° entwickelt sich Kohlensäure und eine Flüssigkeit, die sich beim Erkalten zu farblosen strahlenförmigen Krystallen umsetzt und aus Hydrochinon besteht. Die geschmolzene Säure erstarrt zwischen 160 bis 170° strahlig-krystallinisch.

Die Säure von verschiedener Bereitung und Krystallform ergab stets die Formel $C_{14}H_8O_{10} = C_{14}H_6O_8 + 2\ HO$.

Es gaben 0,167 Grm. lufttrockener Substanz 0,2965 Grm. Kohlensäure und 0,0715 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	48,83	48,4
H_8	8	4,65	4,7
O_{10}	80	46,52	—
	172	100,00.	

Ferner	lieferten	0,2725	Grm. Substanz		0,0290	Grm.	Wasser.
„	„	0,2590	„	„	0,0270	„	„
„	„	0,8210	„	„	0,0875	„	„
„	„	0,5250	„	„	0,0550	„	„

	$C_{14}H_6O_8 + 2\,HO$	Gefunden			
2 HO	10,46	10,4	10,6	10,6	10,4.

Analyse der bei 100⁰ getrockneten Säure :

I. 0,219 Grm. gaben 0,432 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

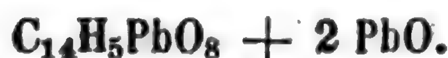
II. 0,1605 Grm. gaben 0,3195 Grm. Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	54,54	53,8	54,3
H_6	6	3,90	3,9	4,0
O_8	64	41,56	—	—
	154	100,00.		

Bleisalz. — Dasselbe wird als ein voluminöser gelblicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten, wenn die wässerige Lösung der Säure durch eine wässerige oder alkoholische Bleizuckerlösung gefällt wird. Der amorphe Niederschlag ist leicht löslich in Salzsäure und verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in Essigsäure. Da aber bei der Fällung eines neutralen Salzes der Säure durch Bleizucker Essigsäure zufolge der Constitution des carbohydrochinonsauren Blei's frei wird, so mufs man, wenn es auf die Gewinnung der Carbohydrochinonsäure ankommt, das Filtrat vom ersten Niederschlage noch mit Ammoniak fällen.

Das Bleisalz kann mindestens eine Temperatur von 130⁰ vertragen, ohne sich zu zersetzen. Es besitzt in wasserfreier Form eine blafsgelbe Farbe. Die folgenden Analysen beziehen sich auf das zwischen 100 bis 130⁰ getrocknete Salz. Es lieferten

0,2485 Grm. 0,2370 $S_2Pb_2O_8$.
0,2595 „ 0,2495 „
0,3965 „ 0,2485 CO_2 und 0,0395 HO.
0,2750 „ 0,1775 „ „ 0,0270 „

Diese Zahlen führen zur Formel eines basischen Salzes :

$C_{14}H_5PbO_8 + 2\ PbO$.

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	84	17,49	17,1	17,6
H_5	5	1,04	1,1	1,1
Pb_3	311,1	64,80	65,2	65,6
O_{10}	80	16,67	—	—
	480,1	100,00.		

Baryumsalz. — Durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat bekommt man eine ungefärbte Lösung des Salzes, die an der Luft sich braun färbt.

Das *Magnesium*- und *Magnosum*- (Manganoxydul-) *Salz* auf ähnliche Weise erhalten, zeigen gleiches Verhalten; eben so das *Zinksalz.* Das Magnosumsalz bildet kleine leicht lösliche Prismen, das Zinksalz kleine Blättchen.

Wie vorstehende Salze verhält sich auch das *Ammoniaksalz.* Dasselbe bildet sich, wenn über die getrocknete und gepulverte Säure so lange ein Strom trockenen Ammoniakgases geleitet wird, bis das Gewicht, nachdem die Substanz auf kurze Zeit in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht worden ist, constant bleibt. Beim Ueberleiten von Ammoniak backt das Pulver sehr bald zusammen, ohne jede Erwärmung von aufsen, zeigt sehr bald Krystallflächen, die aber gegen Ende der Operation wieder verschwinden. Die neue Verbindung verliert über Schwefelsäure gestellt nichts am Gewicht. Sie ist äufserst unbeständig, feuchte Luft entwickelt schon Ammoniak. Sie wird durch Wasser und zum Theil durch Alkohol oder Aether (wasserhaltig) gelöst. Die Lösungen reagiren stark basisch und geben mit der geringsten

Spur Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung. Wird etwas mehr Eisenchlorid zugesetzt, so tritt die Färbung der Säure wieder ein. Die alkoholische, basisch reagirende Lösung hinterläſst nach ihrer Verdunstung kleine Krystalle, die sauer reagiren.

Da beim Ueberleiten von Ammoniak über die getrocknete Säure kein Wasser entweicht, so lieſs sich der Stickstoffgehalt dieser Verbindung sehr leicht durch Synthese finden.

I. 0,276 Grm. verwandelten sich durch Ammoniakaufnahme zu 0,336 Grm. um.

II. 0,300 Grm. nahmen 0,068 Grm. Ammoniak auf.

Die Analyse von I gab folgende Zahlen :

0,234 Grm. lieferten 0,384 CO_2 und 0,1315 HO.

Diese Zahlen sind Belege für die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2\,NH_3$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	84	44,68	44,7	—
H_{12}	12	6,38	6,2	—
N_2	28	14,89	14,7	15,2
O_8	64	34,05	—	—
	188	100,00.		

Wasserhaltiger Aether scheint aus dieser Verbindung das eigentliche Salz $C_{14}H_5(NH_4)O_8 + 2$ HO abzuscheiden. Wegen der fehlenden Stickstoffbestimmung kann ich mich jetzt noch nicht bestimmt für diese Formel aussprechen. Dagegen erkläre ich die erste Verbindung für das neutrale Ammoniaksalz, in welchem 1 At. NH_3 die Rolle des Krystallwassers spielt.

Unsere Säure, über welche ich später weitere Mittheilungen machen werde, stellt sich also als eine Verbindung von C_2O_4 und $C_{12}H_6O_4$ dar; ihr gehört der Name Carbohydrochinonsäure.

Göttingen, 26. Mai 1859.

33. Ueber einige Derivate der Hippursäure;
von Dr. *H. Schwanert.*

---

1. *Einwirkung des Phosphorchlorids auf Hippursäure.* — Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein Gemenge von Hippursäure und Phosphorchlorid unverändert; erst nach längerem Stehen entwickelt sich daraus wenig Salzsäuregas, was aber nur von etwas der Hippursäure noch anhängender Feuchtigkeit herzurühren scheint. Wird aber ein Gemenge beider Körper gelinde erwärmt, so bräunt es sich, entwickelt unter starkem Aufblühen viel Salzsäuregas und liefert in höherer Temperatur ein flüssiges Destillat. Die Zersetzung ist verschieden, je nachdem auf 1 At. Hippursäure 1 oder 2 At. Phosphorchlorid genommen werden.

Bei Anwendung gleicher Atome Hippursäure und Phosphorchlorid besteht das Destillat aus Salzsäure enthaltendem Phosphoroxychlorid; der in der Retorte bleibende braune Rückstand schmilzt auch bei starkem Erhitzen nicht, löst sich in Weingeist und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder braun und harzig gefällt; er löst sich ebenfalls in Ammoniak und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Salzsäure als schmutzig-brauner Niederschlag ab und zwar so vollständig, dafs das abgedampfte Filtrat keine organische Verbindung mehr enthält.

Werden 1 At. Hippursäure und 2 At. Phosphorchlorid zusammen destillirt, so ist die Metamorphose eine andere; man mufs jedoch nur etwa 10 Grm. Hippursäure mit 28 Grm. Phosphorchlorid auf einmal destilliren, denn bei Anwendung gröfserer Mengen der Mischung gewinnt man nur flüssige Destillate, in denen von der gleich zu beschreibenden festen Verbindung nur wenig enthalten ist. Bei der Destillation geht bis 120° fast nur Phosphoroxychlorid über, dann folgt

ein farbloses, dickflüssiges Liquidum, dessen gröfseste Menge zwischen 180 und 200⁰ übergeht, und endlich destillirt noch zwischen 220 und 250⁰ ziemlich schnell unter starkem Aufblähen des Retorteninhaltes eine andere Flüssigkeit über, die theils im Retortenhalse, theils in der gut gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrt. Der Rückstand in der Retorte ist eine feste, braune, in Wasser, Weingeist und Kalilauge unlösliche, scheinbar verbrannte Masse.

Das von den Krystallmassen durch Filtration getrennte Destillat wurde einer fractionirten Destillation unterworfen. Bis 120⁰ ging reines Phosphoroxychlorid über, welches bei der Zersetzung mit Wasser eine vollkommen klare Lösung lieferte. Zwischen 190 und 200⁰ wurde ein schweres farbloses Oel erhalten, und bei noch höherer Temperatur erstarrte das Uebergehende krystallinisch im Retortenhalse. Bei 240⁰ blieb noch ein brauner fester Rückstand in der Retorte. Das zwischen 190 und 200⁰ übergegangene ölige Destillat rectificirte ich mehrere Male, bis es nur noch sehr geringe Mengen der Krystalle im Retortenhalse abschied; darauf versuchte ich daraus den Rest der gelösten krystallinischen Substanz durch starke Abkühlung zu entfernen, und als dieses ohne Erfolg war, das ölige Destillat durch Destillation mit eingesenktem Thermometer auf den Siedepunkt des Chlorbenzoyls zu bringen.

Dieses bei 196⁰ siedende Liquidum stimmte in seinen Eigenschaften fast vollkommen mit dem Chlorbenzoyl überein; bei seiner Analyse fand sich aber, dafs es noch geringe Mengen des krystallinischen (stickstoffhaltigen) Körpers beigemengt enthielt, wie folgende Zahlen ergeben :

0,3135 Grm. lieferten 0,7105 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

Die weingeistige und mit Ammoniak vermischte Lösung

wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

			Mittel
0,2545 Grm. lieferten	0,228 AgCl	= 22,1 pC. Cl	21,9 pC. Cl.
0,575 „ „	0,505 „	= 21,6 „ „	
0,291 „ „	0,00463 N.		

Nach der Formel des Chlorbenzoyls $C_{14}H_5O_2Cl$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	59,8	61,8
H_5	5	3,5	3,7
Cl	35,5	25,2	21,9
O_2	16	11,5	11,0
N	—	—	1,6
	140,5	100,0	100,0.

Die Verunreinigung des hier erhaltenen Chlorbenzoyls mit einem stickstoffhaltigen Körper ergab sich auch bei der Zersetzung mit Wasser oder kohlensaurem Natron zu erkennen; bei weitem der gröfseste Theil desselben verwandelte sich dabei in Salzsäure und Benzoësäure — welche letztere in das Silbersalz übergeführt analysirt wurde —, und es blieb etwas gelbliches, über 200° siedendes Oel zurück, welches selbst beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung unverändert blieb, aber bei längerem Stehen neben Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Analyse ergab für diese Krystalle die Zusammensetzung nach der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$:

1) 0,4855 Grm. lieferten 1,064 CO_2 und 0,144 HO.

2) 0,2503 „ „ 0,5515 „ „ 0,075 „

0,249 „ „ nach dem Glühen mit Kalk 0,202 AgCl.

0,2325 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Natronkalk 7,7 pC. N.

Nach der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$:

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C	108	60,1	59,8	60,0
H	6	3,3	3,3	3,3
Cl	35,5	19,9	—	20,0
N	14	7,8	—	7,7
O	16	8,9	—	—
	179,5	100,0.		

Diese Krystalle zeigen dieselbe Zusammensetzung, wie diejenigen, welche gleich anfänglich bei Destillation der Hippursäure mit Phosphorchlorid gewonnen wurden und auch bei Rectification des Chlorbenzoyls zuletzt übergingen. Die bei diesen letzten beiden Operationen gewonnenen Krystalle wurden zwischen Papier abgeprefst, mit Aether übergossen, in welchem sie beim Erwärmen zu einem gelblichen Oel zerfliefsen, ohne sich in erheblicher Menge zu lösen, und bei freiwilligem Verdunsten des aufschwimmenden Aethers in einem lose bedeckten Becherglase wieder in ziemlich grofsen Prismen gewonnen werden. Die Gegenwart des Aethers befördert die Krystallisation dieser Verbindung im hohen Grade, obgleich die geschmolzenen Krystalle sich als dickes Oel gröfstentheils unter dem Aether befinden; auch eine starke Abkühlung begünstigt die Krystallbildung; aus weingeistiger Lösung ist die Verbindung nur schwierig in Krystallen zu erhalten. Ihre Eigenschaften sind : Farblose, flache vierseitige monoklinoëdrische Säulen, die an ihren Enden durch zwei Flächen begrenzt sind; sie schmelzen zwischen 40 und 50^{0} zu einem farblosen Liquidum und riechen dabei stark nach Benzonitril, destilliren bei etwa 220^{0} unzersetzt und erstarren in der gut gekühlten Vorlage wieder krystallinisch, lösen sich nicht in Wasser, schwer in Aether, in jedem Verhältnifs in Weingeist.

Die Analysen dieser Krystalle sind unten unter 1, 2 und 3 angeführt.

Besonders ist ihre Beständigkeit gegen Reagentien hervorzuheben. Schmelzendes Kalihydrat bewirkt nur eine unbedeutende Ammoniakentwickelung, weil der gröſseste Theil der Krystalle sich verflüchtigt, ehe die zu ihrer Zersetzung nöthige Temperatur erreicht ist. Weingeistiges Kali löst sie in gröſserer Menge, jedoch wird selbst bei anhaltendem Kochen mit denselben kaum Ammoniak entwickelt und Wasser scheidet aus der Lösung die unveränderte Verbindung wieder als Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Mit concentrirter wässeriger Kalilauge können die Krystalle 24 Stunden hindurch im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt werden, ohne daſs Zersetzung eintritt. Bringt man aber zu schmelzendem Kalihydrat, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, die Krystalle in kleinen Portionen und gieſst das überdestillirende Oel häufig wieder zurück, so wird eine ziemlich bedeutende Menge der Krystalle unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt; der in Wasser gelöste Retorteninhalt scheidet auf Zusatz von Salzsäure Benzoësäure aus, das in die Vorlage übergehende Oel erstarrt bald wieder krystallinisch und lieferte bei der unter 4 angeführten Analyse Zahlen, die genau für die unveränderte Verbindung passen.

Wässeriges Ammoniak wirkt bei 100° durchaus nicht auf die Krystalle ein; erhitzt man sie aber damit im zugeschmolzenen Rohr auf 130°, so färbt sich das Ammoniak roth und läſst beim Verdunsten einen geringen, aus Salmiak bestehenden Rückstand; der gröſste Theil der Krystalle bleibt jedoch unverändert, wie aus der unter 5 angeführten Analyse zu ersehen ist.

Trockenes Salzsäuregas wird von den in einer Kugelröhre befindlichen Krystallen absorbirt, und wahrscheinlich

nehmen sie 1 At. davon auf, da 0,2845 Grm. Substanz = 0,055 Grm. = 19,3 pC. Salzsäure aufnahmen, die Rechnung aber 20,3 pC. Salzsäure verlangt. Die Verbindung mit Salzsäure ist in Aether unlöslich, dagegen leicht löslich in absolutem Weingeist; aus der weingeistigen Lösung scheiden sich nach dem Verdunsten des Weingeistes neben Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt grofse weifse Krystalle ab, gleichzeitig verdunstet aber auch ein grofser Theil der Salzsäure, denn aus der weingeistigen Lösung von 0,1375 Grm. Substanz fällte salpetersaures Silberoxyd nur 0,04 Grm. Chlorsilber = 7,2 pC. Chlor entsprechend, während die Formel $C_{18}H_6ClNO_2$, HCl = 16,4 pC. Chlor als Salzsäure verlangt.

Es wurde über Krystalle, die sich in einer tubulirten Retorte befanden, anhaltend Salzsäuregas geleitet, die Retorte dabei sehr langsam im Oelbade unter fortwährendem Zuströmen des Salzsäuregases erwärmt. Schon bei 100° sublimirten der Benzoësäure ähnliche Krystallblättchen in den Hals der Retorte, bei 150° wurde das Sublimat schwach gelblich und der Rückstand in der Retorte bräunte sich stark. Zur Entfernung der dem Sublimat anhängenden Salzsäure liefs ich es neben Kalkhydrat stehen, löste es dann erst in Weingeist, aus welcher Lösung nach dem Verdunsten wieder salzsäurefreie Krystalle der ursprünglichen Verbindung $C_{18}H_6ClNO_2$ sich ausschieden (Analyse 6). In der weingeistigen Lösung waren durch Silberlösung Spuren von Salzsäure nachweisbar, daher der bei der Analyse gefundene geringe Ueberschufs von Chlor.

Endlich mag noch erwähnt werden, dafs die weingeistige Lösung der Krystalle weder mit Platinchlorid, noch Sublimat, noch salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge gab.

Analysen :

1. 0,348 Grm. lieferten 0,767 CO_2 und 0,109 HO.
2. 0,305 „ „ 0,678 „ „ 0,095 „

3.	0,300 Grm.	lieferten	0,6505 CO_2	und	0,096 HO.
4.	0,2773 „	„	0,6235 „	„	0,083 „
5.	0,1895 „	„	0,440 „	„	0,054 „
6.	0,2645 „	„	0,584 „	„	0,0875 „

1.	0,287 Grm.	lieferten	0,203 AgCl.
3.	0,2895 „	„	0,242 „
4.	0,3035 „	„	0,246 „
5.	0,275 „	„	0,236 „
6.	0,323 „	„	0,280 „
1.	0,2715 „	„	7,76 pC. N.
5.	0,208 „	„	7,72 „ „

Nach der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$:

	berechnet		gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	108	60,1	60,1	60,6	59,1	60,1	60,1	60,2
H	6	3,3	3,5	3,4	3,5	3,3	3,0	3,6
Cl	35,5	19,9	19,9	—	20,6	20,0	21,2	21,4
N	14	7,8	7,7	—	—	—	7,7	—
O	16	8,9	—	—	—	—	—	—
	179,5	100,0.						

Unter den aus Hippursäure und Phosphorchlorid beim Destilliren entstehenden flüchtigen Producten ist aufser Phosphoroxychlorid, Chlorbenzoyl und den Krystallen der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$ noch eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_5Cl_2NO_2$ in geringer Menge enthalten; man kann sie dadurch möglichst rein gewinnen, dafs man das bei der Destillation und bei der Rectification des Destillates ganz zuletzt übergehende ölige Product immer für sich aufsammelt und von diesem wieder das letzte Product der Destillation für sich auffängt; es krystallisirt schon bei der Destillation im Halse der Retorte, löst sich leicht in Aether, wodurch es sich sogleich von $C_{18}H_6ClNO_2$ unterscheidet, und scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Krystallen aus.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden diese Krystalle analysirt :

0,241 Grm. lieferten 0,4515 CO_2 und 0,055 HO.

0,214 „ „ 0,290 AgCl.

Nach der Formel $C_{18}H_5Cl_2NO_2$:

	berechnet		gefunden
C	108	50,4	51,0
H	5	2,3	2,5
Cl	71	33,2	33,3
N	14	6,5	—
O	16	7,5	—
	214	100,0.	

Die beiden bisher unbekannten Verbindungen, welche ich beim Destilliren von 1 At. Hippursäure mit 2 At. Phosphorchlorid neben Chlorbenzoyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure erhielt, sind demnach nach der Formel $C_{18}H_6ClNO_2$ und $C_{18}H_5Cl_2NO_2$ zusammengesetzt, beide wahrscheinlich Chlorsubstitutionsproducte einer Verbindung $C_{18}H_7NO_2$, deren rationelle Zusammensetzung sich wegen der so äufserst schwierigen Zersetzung der Chlorsubstitutionsproducte aus diesen nicht feststellen liefs.

2. *Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Hippursäure.* — Auf fein gepulverte Hippursäure, die sich in einem von Aufsen gut abgekühlten Kolben befand, leitete ich Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, bis sich die Hippursäure in eine klare braune Lösung verwandelt hatte. Diese vermischte ich sehr langsam mit Wasser, um jede Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden, weil nach der Erfahrung dadurch sehr leicht eine Zersetzung der Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung eines harzigen Stoffes verursacht wird. Die wässerige Lösung neutralisirte ich fast vollständig mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirte, entfernte aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff und concentrirte die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Abdampfen in gelinder Wärme; es schieden sich in dieser nach einigem Stehen Krystalle von unzersetzter Hippursäure ab; diese wurden abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Trockne im Wasserbade und zuletzt über mäfsigem Kohlenfeuer eingedampft. Es bleibt eine bräunlichgelbe, amorphe, in Wasser leicht lösliche, an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehende Masse zurück, welche *Sulfohippursäure* ist.

Die Lösung dieser Sulfohippursäure kann durch Kochen mit Thierkohle vollständig entfärbt werden, aber selbst bei dem vorsichtigsten Abdampfen wird sie wieder gelblich und auch beim Verdunsten neben Schwefelsäure wird eine schwach gelblich gefärbte Sulfohippursäure erhalten. Eine Analyse mit dieser in warzigen und körnigen Massen abgeschiedenen Sulfohippursäure auszuführen war nicht gut möglich, da sie sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Sie wurde defshalb zur Darstellung von Salzen verwendet, die wässerige Lösung mit kohlensaurem Baryt gekocht und das beim Abdampfen des Filtrats sich ausscheidende, in weifsen durchsichtigen Nadeln krystallisirende Barytsalz analysirt.

1) 0,232 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,132 Grm. schwefelsauren Baryt = 33,4 pC. Baryum; die Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12} + 2HO$ verlangt 33,2 pC. Baryum.

2) 0,237 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,139 Grm. schwefelsauren Baryt = 34,5 pC. Baryum; die Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12}$ verlangt 34,7 pC. Baryum.

3) 0,202 Grm. bei 130° getrocknet lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,206 Grm. Kohlensäure = 27,8 pC. C, und 0,057 Grm. Wasser = 3,1 pC. H; die Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12}$ verlangt 27,42 pC. C und 1,9 pC. H.

4) 0,2015 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,118 Grm. schwefelsauren Baryt = 34,45 pC. Baryum, entsprechend der Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12}$ = 34,7 pC. Baryum.

Der neutrale sulfohippursaure Baryt ist also nach der Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12} + 2HO$ zusammengesetzt; er verliert bei 100° 2 At. Krystallwasser und zerfällt zu weifsem Pulver, verliert aber selbst beim Erwärmen auf 180 bis 190° kein Wasser mehr und ist also nach der Formel $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12}$ zusammengesetzt. Obgleich aus dieser Formel des Barytsalzes sich schliefsen läfst, dafs die Sulfohippursäure zweibasisch sei, so ist es mir doch bisher nicht gelungen, ein saures Salz derselben darzustellen; aus der Lösung des neutralen Salzes krystallisirte auf Zusatz von noch 1 At. freier Sulfohippursäure ein Salz mit 27,4 pC. Baryum, während saurer sulfohippursaurer Baryt hätte 22,2 pC. Baryum liefern müssen. Durch Kochen der Sulfohippursäurelösung mit Bleioxydhydrat wurde ein basisches Bleisalz gewonnen, welches wahrscheinlich $C_{18}H_5Pb_2NS_2O_{10} + 2PbO$ ist, denn es lieferte bei der Analyse 63,3 pC. Blei und müfste 64,2 pC. nach der angeführten Formel geben.

Die Bildung der Sulfohippursäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{18}H_9NO_6 + S_2O_6 = C_{18}H_9NS_2O_{12}.$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure hoffte ich aus der Sulfohippursäure eine Sulfobenzoglycolsäure darstellen zu können nach der Gleichung:

$$2(C_{18}H_9NS_2O_{12}) + 2NO_3 = 2(C_{18}H_8S_2O_{14}) + 4N + 2HO.$$

Allein ich erhielt statt Sulfobenzoglycolsäure bei mehreren Versuchen stets Sulfobenzoësäure, indem jene sich wahrscheinlich sogleich in diese und Glycolsäure zersetzte:

$$C_{18}H_8S_2O_{14} + 2HO = C_{14}H_6S_2O_{10} + C_4H_4O_6.$$

Durch die Lösung der Sulfohippursäure in verdünnter Salpetersäure wurde salpetrige Säure geleitet, die saure Lösung mit Kalk neutralisirt und die concentrirte Lösung des Kalksalzes mit Salzsäure vermischt; es entstand ein dicker weifser Niederschlag, der nochmals in Kalkmilch gelöst und

durch Kochen mit Thierkohle entfärbt mit Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Der weifse körnig-krysallinische Niederschlag war saurer sulfobenzoësaurer Kalk, wie die Analyse ergab. Bei 100° getrocknet lieferten :

1) 0,5265 Grm. 0,6785 CO_2 und 0,1425 HO.

2) 0,230 „ 0,309 „ „ 0,0725 „

1) 0,207 „ nach dem Glühen mit Salpeter und Soda 0,203 BaO, SO_3.

2) 0,303 Grm. nach dem Glühen mit Salpeter und Soda 0,295 BaO, SO_3.

1) 0,217 Grm. gaben 0,048 CaO, CO_2.

Nach der Formel $C_{14}H_5CaS_2O_{10}$:

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C	84	35,1	35,1	36,5
H	5	2,9	3,0	3,5
S	32	13,4	13,4	13,4
Ca	20	8,4	8,4	—
O	80	40,2	—	—
	221	100,0.		

In der vom sulfobenzoësauren Kalk getrennten Mutterlauge mufste die Glycolsäure nachzuweisen sein; ich bekam beim Eindampfen derselben, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist und Verdunsten der weingeistigen Lösung ein öliges, in Wasser leicht lösliches Liquidum, das jedoch seiner schwierigen Reinigung wegen nicht untersucht werden konnte.

3. *Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitrohippursäure.* — Zur Bereitung von Nitrohippursäure brachte ich nach und nach in ein mit Eis abgekühltes Gemisch von 4 Th. concentrirter Salpetersäure und einem gleichen Volumen englischer Schwefelsäure 1 Th. fein gepulverte, trockene Hippursäure, liefs die Lösung zwei Stunden lang bedeckt

stehen und verdünnte sie darauf mit Wasser, wobei jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden wurde, neutralisirte die Säure gröfstentheils mit Soda und sammelte die nach einiger Zeit sich abscheidende Nitrohippursäure. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mit so vielem Wasser gekocht, dafs nur ein Theil der Nitrohippursäure in Lösung ging, welche vom ungelöst bleibenden, als Oel erscheinenden Theil abgegossen und zur Krystallisation hingestellt wurde; mit der von den ausgeschiedenen Krystallen getrennten Flüssigkeit wurde die noch ungelöste Nitrohippursäure wieder gekocht, und so fort die Mutterlauge immer wieder zur Lösung des Restes verwendet. Die so erhaltene Nitrohippursäure krystallisirte in feinen weifsen Nadeln, das daraus dargestellte Barytsalz in gelblichen Blättchen; letzteres wurde zur Analyse verwendet :

1) 0,344 Grm. lieferten 0,137 BaO, SO_3.
2) 0,406 „ „ 0,163 „

Die Formel $C_{18}H_7Ba(NO_4)NO_6$:

	verlangt	gefunden 1.	gefunden 2.
Baryum	23,5 pC.	23,4 pC.	23,5 pC.

Zur Darstellung einer Amidohippursäure aus der Nitrohippursäure nach der bekannten Weise mittelst Schwefelammoniums löste ich Nitrohippursäure in einem gesättigten Schwefelammonium, wobei sich viel Wärme entwickelte und die Lösung rothbraun wurde, leitete durch die erwärmte Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff, verdampfte dann den Ueberschufs des Schwefelammoniums, filtrirte vom ausgeschiedenen Schwefel ab, versetzte das Filtrat bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure und stellte es endlich zur Krystallisation hin. Erst nachdem die Lösung ziemlich concentrirt geworden ist, scheiden sich aus derselben Krystallmassen ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren

aus Weingeist und Behandeln der Lösung mit Thierkohle sich reinigen lassen; die Lösung wird sehr schnell roth und braun, selbst beim Verdunsten neben Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme. Die so erhaltenen Krystallmassen enthalten etwas Salzsäure, aber so schwach gebunden, dafs ihr gröfsester Theil beim Umkrystallisiren und Verweilen neben Schwefelsäure entweicht und in den Krystallen dann nur wenig Salzsäure nachzuweisen ist. Wendet man zur Neutralisation der vom Schwefelammonium befreiten Flüssigkeit Salpetersäure an, so ist die Reinigung der Krystalle sehr leicht, weil diese Säure sich nicht so leicht mit der entstandenen Amidohippursäure vereinigt. Die herauskrystallisirende Amidohippursäure mufs durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Weingeist noch gereinigt werden, und man erhält sie vollkommen weifs, besonders wenn man nur so viel kochenden Weingeist zur Lösung verwendet, dafs die Amidohippursäure beim Erkalten der Lösung ohne weiteres Eindampfen auskrystallisiren kann; ist die Lösung dagegen verdünnter, so dafs sie erst durch Abdampfen concentrirt werden mufs, oder läfst man die wässerige Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man stets roth gefärbte Krystallmassen.

Die Amidohippursäure hält sehr hartnäckig Wasser zurück, welches sie beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei 100° noch nicht verliert; es beträgt etwa 1 Atom auf 2 At. Amidohippursäure, so dafs ich nicht wage, dieses Wasser für Krystallwasser der Amidohippursäure zu halten. Bei der Analyse wurden nur unter sich und mit der Rechnung übereinstimmende Zahlen erhalten, wenn die Säure zwischen 120 und 130° getrocknet war, aber es ist auch ein Uebeschreiten dieser Temperatur zu vermeiden, da die Säure sich bei etwa 150° schon zersetzt.

Die Analyse der Amidohippursäure gab folgende Zahlen:

1)	0,2405	Grm.	lieferten	0,4905 CO_2	und	0,1158 HO.
2)	0,251	„	„	0,5145 „	„	0,1165 „
1)	0,092	„	„	0,01234 N.		
2)	0,3075	„	„	0,04184 „		
3)	0,2565	„	„	0,03541 „		

Nach der Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$:

	berechnet		gefunden 1.	2.	3.
C	108	55,6	55,6	55,9	—
H	10	5,2	5,3	5,1	—
N	28	14,4	13,4	12,9	13,7
O	48	24,8	—	—	—
	194	100,0.			

Die Amidohippursäure krystallisirt in leichten weifsen Blättchen, löst sich in 360 bis 370 Th. Wasser von 20°, in 1200 Th. absolutem Weingeist von 15°, nicht in Aether, leicht in kochendem Weingeist und Wasser; die Lösungen färben sich an der Luft rasch röthlich bis braun. Sie ist in Säuren leicht löslich, wird auch von Kalilösung ohne Ammoniakentwickelung aufgenommen und bildet damit eine braune Lösung, aus der durch Salzsäure Nichts gefällt wird. Erhitzt man die Amidohippursäure mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren auf 150°, so entwickelt sich beim Oeffnen der Röhren Ammoniak, aber aus der zurückgebliebenen braunen Lösung konnte kein bestimmt characterisirtes Product abgeschieden werden.

Aus der Lösung der Amidohippursäure in sehr concentrirter Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit braune Krystallblättchen ab, die nach dem Abpressen zwischen Papier und Verweilen über Schwefelsäure analysirt wurden. 0,330 Grm. lieferten 0,204 Grm. Chlorsilber = 15,3 pC. Chlor, während die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$, HCl 15,4 pC. Chlor verlangt. Jedoch mufs man dieses Zusammenfallen der gefun-

denen mit der berechneten Zahl wohl als ein zufälliges ansehen, da die salzsäurehaltigen Krystalle an der Luft oder über Schwefelsäure stehend noch fortwährend Salzsäure abdunsteten.

Auf einige andere Verhältnisse der Hippursäure, mit deren Untersuchung ich mich beschäftige, werde ich später zurückkommen; in der vorstehenden Abhandlung glaube ich einstweilen die Existenz einer Sulfohippursäure und einer Amidohippursäure bewiesen und das Verhalten der Hippursäure gegen Phosphorchlorid genügend beschrieben zu haben, bei welcher letzteren Einwirkung zwei neue Verbindungen entstehen, deren Constitution ich bisher aus ihren Zersetzungen nicht feststellen konnte.

Göttingen, den 31. Mai 1859.

Ueber die Einwirkung der chlorigen Säure auf organische Substanzen;

von *J. Schiel.*

Ob bei Einwirkung der chlorigen Säure auf organische Substanzen der Wasserstoff derselben durch den Sauerstoff der chlorigen Säure oxydirt wird, während zugleich ein Eintritt von Chlor stattfindet, war eine Frage, deren Beantwortung in mehr als einer Beziehung einiger Versuche werth schien. Die Leichtigkeit und Bequemlichkeit, womit sich die chlorige Säure darstellen läfst, und ihre grofse Absorbirbarkeit durch Wasser machen die Anwendung der gasförmigen Säure

und die ihrer wässerigen Lösung gleich wenig umständlich. Die Entwickelung von chloriger Säure aus einer Flasche, deren Capacität die Verwendung von etwa 2$^1/_2$ Pfund chlorsaurem Kali zu einer Operation erlaubt, währt mehrere Tage, wenn man die Temperatur nicht über 45 bis 49^0 steigert, und man kann deren Einwirkung mit aller Ruhe studiren, wenn man sich einer Einrichtung des Apparates bedient, welche den Chemikern wohl bekannt ist. Sie besteht der Hauptsache nach aus einer dreifach-tubulirten Woulf'schen Flasche, durch deren mittleren Tubulus die Glasröhre der Entwickelungsflasche geht; diese Röhre reicht nicht weiter in die Flasche, als ihr Kork. Aus den beiden anderen Tubuli's gehen Verbindungsröhren nach einem System von Absorptionsflaschen, und man kann durch Heben über oder Einsenken unter den Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche die eine oder die andere der Röhren beliebig absperren; auch läfst sich die eine derselben anstatt mit einer Absorptionsflasche mit einer Chlorcalciumröhre verbinden, wenn man das trockene Gas direct auf eine Substanz will einwirken lassen. In allen Fällen thut man wohl, dem Gas nicht mehr als einen halben bis höchstens einen Zoll Druck zu geben. Es währt immer einige Zeit, bevor die chlorige Säure anfängt sich zu entwickeln, selbst wenn die Flüssigkeit in der Entwickelungsflasche eine Temperatur von 50^0 hat; ist aber die Entwickelung einmal eingeleitet, so bedarf der Apparat keiner weiteren Ueberwachung und man kann ihn ohne Bedenken des Nachts über in Thätigkeit lassen, wenn man Sorge trägt, dafs die nöthige Anzahl Absorptionsflaschen vorliegen und die Temperatur nicht über höchstens 50^0 steigen kann.

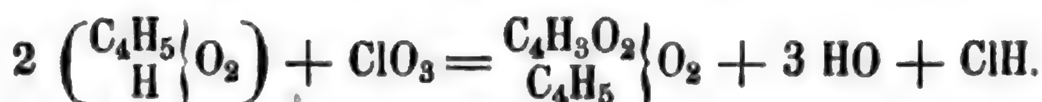
Bei dem Studium der Einwirkung der gasförmigen chlorigen Säure auf organische Substanzen ist darauf Rücksicht zu nehmen, dafs Verpuffungen und selbst Explosionen ein-

treten können. Läfst man die gasförmige Säure von wasserfreiem Glycerin absorbiren, so findet, nachdem eine Portion Gas absorbirt worden ist, eine Explosion statt, welche die Verbindungsröhren emporschleudert. Von nun an wird aber die chlorige Säure reichlich absorbirt und ihre Einwirkung auf das Glycerin geht selbst in directem Sonnenlicht nur langsam von statten.

Statt der gasförmigen Säure oder deren wässeriger Lösung bedient man sich in manchen Fällen bequemer des chlorigsauren Bleioxyds, das man sich nun leicht in gröfseren Quantitäten darstellen kann.

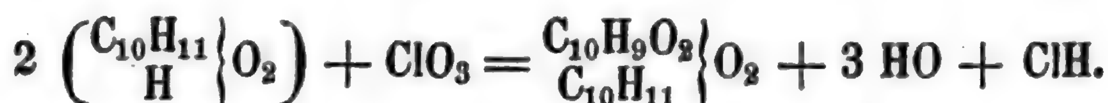
Einwirkung von ClO_3 auf Aethyl- und Amylalkohol.

Uebergiefst man 30 bis 40 Grm. chlorigsaures Bleioxyd in einem Glaskölbchen mit starkem Alkohol, nahezu zwei Drittel des Gewichts vom Bleisalz, so färbt sich auf Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure und Bewegen die Flüssigkeit intensiv gelb von gelöster chloriger Säure. An einem schattigen Ort erhält sich diese Farbe Tage lang und es findet keine merkliche Reaction statt; im directen Sonnenlicht wird dagegen der Alkohol nach kurzer Zeit entfärbt. Man setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Schwefelsäure zu, bis das Bleisalz vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt ist, und filtrirt, sobald die Flüssigkeit farblos geworden. Zur Entfernung freier Schwefel- und Salzsäure wird das Filtrat mit reinem kohlensauren Kali oder Natron geschüttelt, abgegossen, wiederholt über Chlorcalcium und zuletzt für sich allein destillirt. Bei 74° geht eine Flüssigkeit über, welche nicht chlorhaltig ist und alle characteristischen Eigenschaften des Essigäthers besitzt. Die Einwirkung der chlorigen Säure auf Alkohol ist demnach :



$$2\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right) + ClO_3 = \begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}O_2 + 3\,HO + ClH.$$

Bei Anwendung von reinem Amylalkohol erhält man durch dasselbe Verfahren eine zwischen 190 und 195° überdestillirende Flüssigkeit, welche ebenfalls chlorfrei ist und sich als valeriansaurer Amyläther erweist; man hat daher analog :



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + ClO_3 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + 3\,HO + ClH.$$

Die Einwirkung der chlorigen Säure auf Caprylalkohol ist der auf Aethyl- und Amylalkohol nicht analog und spricht mehr zu Gunsten der Ansicht, welche diese Substanz als einen Aldehyd betrachtet. Ich mufs mir indessen eine ausführlichere Mittheilung hierüber vorbehalten.

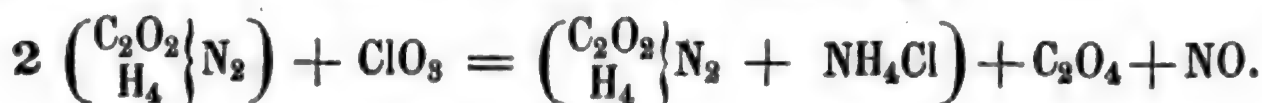
Einwirkung auf Harnstoff.

Bringt man Harnstoff in einen Glaskolben und fügt nach und nach von einer wässerigen Lösung von chloriger Säure hinzu, so löst sich der Harnstoff unter Entwickelung von Kohlensäure und wahrscheinlich Stickoxydul auf, und man erhält, wenn man mit dem Zusetzen von chloriger Säure aufgehört hat, sobald die Flüssigkeit bei mäfsigem Erwärmen eine schwach grünliche Färbung behält, nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad eine krystallinische Masse, die sich mit Leichtigkeit in 90procentigem Alkohol löst. Aus der concentrirten heifsen weingeistigen Lösung setzen sich beim Erkalten lange flache Säulen und Tafeln ab, welche sehr hygroscopisch sind und an der Luft bald zerfliefsen. Sie können auch aus der kalten weingeistigen Lösung erhalten werden, wenn man dieselbe der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überläfst. Diese Krystalle, welche selbst nach dem Umkrystallisiren sauer reagiren, wenn man einige derselben auf Lackmuspapier zerfliefsen läfst, gerathen bis zu 165° erhitzt in's Sieden und es findet nun eine reichliche Entwickelung von Ammoniak aus ihnen statt. Ihre wässerige

Lösung reagirt nicht sogleich auf Lackmuspapier; doch röthet sich das letztere nach einiger Zeit, wenn es mit der Lösung befeuchtet wird. Ein Tropfen Ammoniaklösung, selbst einer sehr schwachen, verhindert diese Reaction von einer verhältnifsmäfsig sehr grofsen Menge der Krystalle. Weder mit Barytsalzen noch mit salpetersaurem Bleioxyd erhält man aus der wässerigen Lösung der Krystalle einen Niederschlag; mit Silberlösung erhält man sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber. Die Analyse der über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung $C_2H_8N_3ClO_2$ oder

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	10,60	11,07
Wasserstoff	7,04	7,34
Stickstoff	37,03	37,96
Chlor	31,25	29,85
Sauerstoff	14,08	13,78
	100,00	100,00.

Ihrer Zusammensetzung nach liefse sich demnach diese Substanz betrachten als eine Verbindung von Harnstoff und Salmiak $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + NH_4Cl$, und die Einwirkung der chlorigen Säure wäre repräsentirt durch die Gleichung :



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right) + ClO_3 = \left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + NH_4Cl\right) + C_2O_4 + NO.$$

Das Verhalten dieses Körpers gegen Salpetersäure stimmt indessen mit der Annahme, er sei eine Verbindung von Harnstoff und Salmiak, wenig überein. Seine weingeistige Lösung giebt mit Salpetersäure sogleich einen in kaltem Alkohol kaum löslichen Niederschlag von Krystallschüppchen, die nach dem Abwaschen mit Weingeist und Trocknen schön weifs perlmutterglänzend sind und Chlor enthalten. Durch Zusammenkrystallisiren gleicher Aequivalente Harnstoff und Salmiak kann Harnstoffsalmiak nicht erhalten werden.

Es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dafs die untersuchten Krystalle sowohl in Beziehung auf Zusammensetzung als Eigenschaften verschieden sind von denjenigen, welche Beckmann durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk und Natron auf Harnstoff erhielt.

Einwirkung auf Harnsäure.

In wässeriger chloriger Säure löst sich die Harnsäure ohne Gasentwickelung auf. Man bringt die Harnsäure in einen Kolben und setzt wie beim Harnstoff von der chlorigen Säure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit eine schwach grünliche Färbung hat. Die nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad erhaltene weifse Masse wird in heifsem 90 procentigem Alkohol gelöst. Die heifs filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und Pressen zwischen Filtrirpapier gereinigt werden. Die so erhaltenen Krystalle sind weifse, perlmutterglänzende Schüppchen, die in kaltem Alkohol schwierig, in heifsem ziemlich löslich sind. Ihre wässerige stark sauer reagirende Lösung giebt nach der Neutralisation durch reines kohlensaures Kali oder Natron mit salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Bleioxyd einen krystallinischen, mit Silbersalz einen käsigen Niederschlag; der Niederschlag mit salpetersaurem Bleioxyd oder mit Silbersalz ist in kochendem Wasser nicht löslich. Die Analyse dieser Säure, die ich vorläufig *Chloralursäure* nennen will, gab folgende Resultate :

0,554 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5547 Kohlensäure, entsprechend 27,30 pC. Kohlenstoff, und 0,1905 Wasser = 3,81 pC. Wasserstoff.

0,2185 Grm. gaben 1,1011 Platinsalmiak, oder 28,10 pC. Stickstoff.

0,257 Grm. gaben 0,1185 Chlorsilber, oder 11,41 pC. Chlor.

Die Formel $C_{14}H_{11}N_6ClO_{11}$ verlangt :

Kohlenstoff	27,25
Wasserstoff	3,66
Stickstoff	27,95
Chlor	11,81
Sauerstoff	29,33
	100,00.

Die Chloralursäure ist nicht die einzige Substanz, welche sich unter diesen Umständen aus der Harnsäure bildet. Wenn man die ersten aus heifsem Alkohol erhaltenen Krystalle ohne sie umzukrystallisiren zwischen Filtrirpapier trocknet, so nehmen sie beim Erhitzen im Wasserbad eine stark rothe Färbung an, welche von sich hierbei bildendem Murexid herrührt. Man erhält diese Färbung sogleich, wenn man eine kleine Portion dieser Krystalle auf einem Platinblech über der Lampe vorsichtig erwärmt; auch tritt sie nach und nach hervor, wenn man die Krystalle an der Luft liegen läfst. Da ich nur über eine kleine Quantität Harnsäure verfügen konnte, so war es mir nicht möglich, den Körper, welchem diese Reaction angehört, in reinem Zustand zu isoliren. Seine Zusammensetzung scheint indessen von der der Chloralursäure nicht bedeutend abzuweichen, denn die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung :

Kohlenstoff	24,42
Wasserstoff	4,05
Stickstoff	28,01
Chlor	11,70
Sauerstoff	31,82
	100,00.

Der blofse Anblick dieser Zahlen zeigt, dafs der Zusammensetzung der Krystalle die Formel $C_{12}H_{12}N_6ClO_{12}$ entspricht. Es bildet sich demnach die fragliche Substanz nur in geringer Menge, oder sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung nicht bedeutend von der Chloralursäure. Das letztere ist das wahrscheinliche.

Hat man bei Auflösung der Harnsäure einen Ueberschufs von chloriger Säure angewendet, so erhält man aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation beim Verdunsten des Weingeistes einen amorphen gelben und einen rothbraunen, in Würfeln krystallisirenden Körper. Die Bildung dieser beiden chlorhaltigen Substanzen läfst sich zwar nicht völlig vermeiden, doch kann man sie ziemlich beschränken, wenn man mit dem Zusetzen von chloriger Säure aufhört, ehe die Harnsäure vollständig in Lösung gegangen ist, und die Flüssigkeit vor dem Abdampfen von der ungelösten Harnsäure abfiltrirt. Es verdienen diese Substanzen jedenfalls eine genaue Untersuchung, und ich werde diese sowohl als die weitere Untersuchung der Chloralursäure und ihrer Salze unternehmen, sobald es mir gelungen sein wird, mir die nöthige Menge reiner Harnsäure zu verschaffen. Es wird dann auch möglich sein, zu einer klaren Einsicht in die Bildungsweise aller dieser Körper zu gelangen.

Zusammensetzung des Granat-Guanos;

von *Eugen Meyer* aus Varel a. d. Jahde.

Die kleinen Krebse (Crangon vulgaris Fabr.), welche zu Milliarden die Nordseeküsten bevölkern und im nordwestlichen Deutschland unter dem Namen Granate oder Garneele als

Leckerbissen bekannt sind, werden, wenn sie zum Verkauf nicht geeignet, schon seit langer Zeit von den Nordseefischern als Düngemittel benutzt. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs durch deren Anwendung selbst auf dem leichtesten Sandboden die schönsten Erträge erzielt werden können.

Auf diese Erfahrung gestützt haben die Herren Dencker u. Comp. vor einigen Jahren bei Varel a. d. Jahde eine Fabrik errichtet, in der diese Krebse mit dem besten Erfolge zu einem künstlichen Guano verarbeitet werden. Das Verfahren dieser Düngerbereitung beruht einfach darauf, dafs man die Thiere auf grofsen Eisenplatten so lange dörrt, bis man sie unter aufrecht laufenden Mühlsteinen zu einem ziemlich feinen Pulver zermahlen kann. Auf diese Weise wird nicht nur ein gleichmäfsiges Gemenge erzielt, sondern man erhält den Dünger auch in der Form, in welcher er für den landwirthschaftlichen Gebrauch am geeignetsten ist.

Die nachstehende Mittheilung enthält eine Analyse dieses Düngers, welche ich in Professor Bunsen's Laboratorium im Wesentlichen nach einer Methode ausgeführt habe, wie sie dort zur Untersuchung von Aschen befolgt zu werden pflegt. — Da der Gang dieser Methode nirgends beschrieben ist, so will ich ihn kurz andeuten.

Zunächst wurde das Verhältnifs zwischen den organischen und unorganischen Bestandtheilen des Düngers ermittelt, wobei sich ergab :

71,8	pC.	organische Substanzen
28,2	„	Aschenrückstände
100,0	pC.	

Um den Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des organischen Theils zu bestimmen, wurde eine organische Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz angestellt, deren Ergebnifs folgendes war :

N	11,80	pC.
C	50,49	„
H	7,17	„
O	30,54	„
	100,00	pC.

Um die unorganischen Bestandtheile des Guanos zu bestimmen, wurden von der bei möglichst niederer Glühhitze bereiteten Asche desselben gegen 7 Grm. in einen mäfsig grofsen Glascylinder mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht, dieser etwa bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt und in den über der Flüssigkeit befindlichen Raum so lange Kohlensäure geleitet, bis nach oft wiederholtem Schütteln eine saure Reaction eintrat, und mithin die beim Einäschern entwichene Kohlensäure als ersetzt betrachtet werden konnte. Die ganze Masse wurde darauf in einer Schale zur Trockne abgedampft und mit Wasser ausgezogen. — Der in Wasser unlösliche Rest wurde auf einem Filter gesammelt und genau gewogen, um zu ferneren Bestimmungen benutzt zu werden. — Die wässerige Lösung wurde abermals zur völligen Trockenheit eingedampft und dann in möglichst wenig Wasser wieder gelöst. Die kleine Menge Kieselerde, welche dabei noch zurückblieb, wurde von der Flüssigkeit abfiltrirt und gewogen, und letztere selbst in einem getrockneten und tarirten Fläschchen gesammelt, von dessen unterem Halsende ein enges gebogenes Rohr ausging, um den Inhalt ohne den geringsten Verlust wie aus einer Burette ausgiefsen zu können. Das mit der Flüssigkeit gefüllte Fläschchen wurde wieder gewogen, um das Gewicht seines Inhalts zu ermitteln. Von diesem wurden darauf 5 Portionen durch das Tropfrohr ausgegossen, und um das Gewicht jeder dieser Portionen zu erhalten, das Fläschchen nach jeder Ausgiefsung gewogen. Eine dieser Portionen diente zur Bestimmung des Kali's und Natrons (in derselben Weise, wie bei einer gewöhn-

lichen Silicatanalyse); eine zweite diente zur Chlorbestimmung (durch salpetersaures Silberoxyd); eine dritte zur Schwefelsäurebestimmung (durch Chlorbaryum); eine vierte zur Kohlensäurebestimmung (durch Titrirung mit Chlorwasserstoffsäure); die fünfte endlich zur Phosphorsäurebestimmung (durch schwefelsaure Magnesia). Die Bestimmung des Jods in der Asche geschah in einem anderen Wasserauszug, zu welchem 200 Grm. des bei 100° C. getrockneten Guanos genommen wurden, durch Titrirung mit schwefliger Säure, Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff. Der zu dieser Bestimmung benutzte Guano war vor dem Einäschern mit einer ziemlich concentrirten Lösung von reinem kohlensaurem Natron befeuchtet, um das Entweichen des Jods als Jodwasserstoffsäure zu verhüten.

Von dem seinem Gewichte nach bekannten, in Wasser unlöslichen Rückstande wurde eine gewogene Menge in Salpetersäure gelöst, zur Trockenheit eingedampft, wieder in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, mit etwas Wasser verdünnt, die abfiltrirte Flüssigkeit nach der Concentration im Wasserbade mit viel rauchender Salpetersäure versetzt und die Phosphorsäure durch Zinn abgeschieden und als zweibasisch-phosphorsaure Magnesia bestimmt. — Aus dem Filtrat der unlöslichen Verbindung von Phosphorsäure mit Zinnsäure wurden dann durch Schwefelwasserstoff die vom Zinn herrührenden Verunreinigungen gefällt und abfiltrirt, und darauf durch Ammoniak gemeinschaftlich Eisen und Thonerde gefällt, deren Trennung später durch Aetzkali bewerkstelligt wurde. Sodann wurde aus der Lösung der Kalk durch oxalsaures Ammoniak und schliefslich die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt. Der zu Anfang erhaltene, in Wasser und Säuren unlösliche Rückstand wurde mit Aetzkali ausgezogen, und aus dem Verlust gefunden, wie viel in Kali lösliche Kieselsäure darin enthalten war.

Ein zweiter Theil der durch Wasser ausgelaugten Asche diente zur Bestimmung des hygroscopischen Wassers.

Der letzte Theil des in Wasser unlöslichen Rückstandes der Asche sollte zu einer Kohlensäurebestimmung dienen; leider aber konnte dieselbe nicht genau ausgeführt werden, da durch einen Unfall ein kleiner Verlust statt fand. Es blieb daher kein anderes Mittel, als bei der Vertheilung der Säuren an die Basen alle überschüssigen Basen als an Kohlensäure gebunden anzunehmen. Ich glaube überzeugt sein zu können, dafs dadurch kein erheblicher Fehler entstanden ist, da die auf diese Weise berechnete Menge Kohlensäure nicht erheblich die Menge übersteigt, welche bei dem etwas mifsglückten Versuch gefunden wurde.

Diese verschiedenen Bestimmungen der in Wasser löslichen und unlöslichen Aschenbestandtheile wurden dann alle zurückgeführt auf die zur Analyse benutzte Gesammtmenge der Asche.

Dadurch ergab sich :

löslich in Wasser 13,8667 pC.	$2 NaO, PO_5$	0,0300 pC.
	NaO, CO_2	0,2500 „
	NaO, SiO_3	0,1800 „
	NaCl	8,5900 „
	KCl	0,3400 „
	KO, SO_3	4,4700 „
	Jod als Jodmetall	0,0067 „
löslich in Säuren 68,5200 pC.	$3 CaO, PO_5$	13,9300 „
	CaO, CO_2	40,3300 „
	CaO, SiO_3	6,0300 „
	MgO, CO_2	2,2800 „
	Al_2O_3	2,8500 „
	Fe_2O_3	1,1600 „
	hygrosc. Wasser	1,9400 „
in Wasser und Säuren unlöslicher Rückstand		17,4400 „
		99,8267 pC.

Vergleicht man diese Resultate mit den Analysen der verschiedenen natürlichen Guanosorten, so findet man, dafs die organischen Bestandtheile derselben gegen die des Granat-Guanos bedeutend zurücktreten; dafs der Stickstoffgehalt des letzteren mindestens dem der mittleren Sorten des natürlichen Guanos gleich steht; dafs aber die Menge der phosphorsauren Salze weit hinter der des natürlichen Guanos zurückbleibt. Die oben erwähnte Fabrik, welche dieses interessante landwirthschaftliche Product darstellt, pflegt daher demselben Knochenmehl zuzusetzen, um dadurch ein dem jedesmaligen Zwecke entsprechendes Düngemittel zu bereiten.

Analyse des Arendaler Orthits;

von *C. Zittel.*

Zu der nachstehenden, in Prof. Bunsen's Laboratorium ausgeführten Analyse wurden von dem zerschlagenen glänzenden schwarzen amorphen Mineral, welches ziemlich mächtige Schnüre in einem an Feldspath und Glimmer reichen Gestein bildet, die reinsten Stücke unter der Loupe ausgesucht.

1,7798 Grm. der zum feinsten Pulver zerriebenen Stücke gaben auf die gewöhnliche Weise mit Salzsäure behandelt 0,5820 Grm. Kieselerde, die sich vollständig in Kali löste.

Aus dem von Kieselerde befreiten Filtrat wurden Eisenoxyd, Thonerde, Ceroxydul, Lanthanoxydul, Didymoxydul und eine Spur von Magnesia als Hydrate durch Ammoniak gefällt, der erhaltene Niederschlag (A) auf einem Filter gesammelt und die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit (B) unter Zusatz von etwas Salzsäure zu einem kleineren Volu-

men eingedampft. Aus derselben wurden erhalten durch Schwefelammonium 0,0065 Grm. Manganoxyduloxyd; durch oxalsaures Ammoniak 0,3573 Grm. kohlensaurer Kalk; durch Quecksilberoxyd nach dem Eindampfen in einer Platinschale und Entfernung der Ammoniaksalze 0,0148 Grm. Magnesia und endlich als Rest ein Gemenge von 0,0226 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, welche mit Chlorplatin behandelt 0,0421 Grm. Chlorplatinkalium gaben.

Der Niederschlag A wurde möglichst vollständig vom Filter in eine concentrirte Oxalsäurelösung gespült, und so lange mit derselben digerirt, bis Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia vollständig gelöst und die übrigen Erden als oxalsaure Salze abgeschieden waren. Nachdem die heifse Lösung wiederholt durch dasselbe Filtrum, von welchem der Niederschlag A genommen worden, filtrirt war, befanden sich auf demselben die oxalsauren Salze (C) des Cers, Lanthans und Didyms und in der durchgelaufenen Flüssigkeit (D) das Eisenoxyd, die Thonerde und noch eine kleine Menge Magnesia.

Aus der Flüssigkeit (D) wurden nach dem Abdampfen, Glühen und Wiederauflösen des Rückstandes in Salzsäure auf gewöhnliche Weise 0,2895 Grm. Eisenoxyd, 0,3104 Grm. Thonerde und 0,0034 Grm. phosphorsaure Magnesia erhalten.

Die oxalsauren Salze C wurden sammt ihrem verbrannten Filter in einer Platinschale mit einem Ueberschufs von Magnesia an der Luft geglüht, in ein Kölbchen gebracht und der Jodtitrirung unterworfen. Beträgt die in einem Burettengrade enthaltene Jodmenge α, die Anzahl der Masse schwefliger Säure, welche zur völligen Entfärbung des bei der Titrirung ausgeschiedenen Jods nöthig sind, n, die Anzahl der Burettengrade, welche ein Mafs schwefliger Säure zerstören, t, die Anzahl der Burettengrade, welche der entfärbten Flüssigkeit zugesetzt werden müssen, um eine Stärke-

bläuung hervorzubrigen, t_1, und A endlich die Gewichtsmenge des Fossils, aus welcher die zur Titrirung angewandte Masse gewonnen war, so erhält man den Procentgehalt des Fossils an Ceroxydul x aus der Formel :

$$x = \frac{100}{A} \cdot \frac{2\,\dot{C}e}{J} \cdot a\,(nt - t_1).$$

Der Versuch gab :

A = 1,7798 Grm.
a = 0,004343 Grm.
n = 1
t = 48,4
t_1 = 29,5.

Die Menge des Ceroxyduls betrug daher 3,92 pC.

Zur Bestimmung des Lanthan- und Didymoxyduls wurden die in dem Titrirkölbchen aufgelösten Erden nach einem bedeutenden Salmiakzusatz wieder durch oxalsaures Ammoniak und Ammoniak gefällt und die erhaltenen oxalsauren Salze in einem Platintiegel an der Luft längere Zeit geglüht. Die dadurch erhaltenen Erden wogen 0,3492 Grm. und entsprechen nach Abzug der durch Titrirung gefundenen 0,0749 Grm. Ceroxyd 0,2743 Grm. Lanthan- und Didymoxyd.

Durch directe Bestimmung wurden auf 100 Theile des Fossils noch 0,28 Kohlensäure und 2,47 Wasser gefunden.

Von Yttererde enthielt das Fossil keine Spur. Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich folgende Zusammensetzung des untersuchten Minerals :

Kieselerde	32,70
Thonerde	17,44
Eisenoxyd	16,26
Manganoxydul	0,34
Ceroxydul	3,92
Lanthan- u. Didymoxydul	15,41
Kalkerde	11,24
Magnesia	0,90
Kali	0,51
Natron	0,24
Wasser	2,47
Kohlensäure	0,28
	101,71.

Die Analyse führt auf keine einfache Formel. Dieser Umstand und der geringe Gehalt an Kohlensäure und Wasser, welchen das Mineral zeigt, deutet darauf hin, dafs dasselbe durch fremde Beimengungen verunreinigt ist.

Die specifischen Volume starrer Verbindungen;

von *Hugo Schiff*.

III. *Kalium- und Ammoniumverbindungen.*

In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CVII, 64), welche die specifischen Volume einiger Sulfate und Chromate zum Gegenstand hatte, wurde darauf hingewiesen, dafs die specifischen Volume homöomorpher Verbindungen für den starren Zustand öfters Differenzen darbieten können, und dafs bei analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen die Ammoniumverbindung sehr oft ein gröfseres spec. Volum besitzt, als die Kaliumverbindung. In Beziehung hierauf war es nun zu untersuchen, ob sich hierbei etwas Regelmäfsiges zeige.

Aufser den in der oben angeführten Abhandlung mitgetheilten Bestimmungen wurde noch von einer Anzahl Kalium- und Ammoniumsalze das spec. Gewicht bestimmt. Dasselbe bezieht sich auf mittlere Temperatur und den grobgepulverten Zustand. Die Bestimmungen wurden mittelst der früher beschriebenen volumetrischen Vorrichtung vorgenommen, und die folgenden Werthe bilden immer das Mittel von 3 bis 8 in der zweiten Decimale übereinkommenden Bestimmungen.

1) Kaliumzinkchlorid 2,297.
2) Ammoniumzinkchlorid 1,879.
3) Kaliumkupferchlorid 2,400, früher 2,41; 2,359 Kopp.
4) Ammoniumkupferchlorid 1,963*); 1,977 Kopp.
5) Kaliumoxalat 2,080; 2,127 PJ**).
6) Ammoniumoxalat 1,475; 1,500 PJ.
7) Kaliumbioxalat 2,030; 2,044 PJ.
8) Ammoniumbioxalat 1,556; 1,613 PJ.
9) Kaliumquatrioxalat 1,765; 1,849 PJ.
10) Ammoniumquatrioxalat 1,607; 1,652 PJ.
11) Kaliumtartrat 1,975.
12) Ammoniumtartrat 1,566.
13) Kaliumnatriumtartrat 1,767.
14) Ammoniumnatriumtartrat 1,587.
15) Ammoniumkaliumtartrat 1,700.
16) Kaliumbitartrat 1,973.
17) Kaliumantimonyltartrat 2,607.
18) Ammoniumbitartrat 1,680.
19) Saures Kaliumarseniat 2,832; 2,638 Thomson.
20) „ Ammoniumarseniat 2,249.
21) „ Kaliumphosphat 2,298.
22) „ Ammoniumphosphat 1,758.
23) Kaliumnitrat 2,100.
24) Ammoniumnitrat 1,709; 1,707 Kopp.

Wenn wir nun aus den uns zu Gebote stehenden Werthen die relative Raumerfüllung der betreffenden Verbindungen berechnen, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

---

*) Die Salze 3 und 4 wurden nun direct aus Chlorkalium resp. Chlorammonium und Kupferchlorid dargestellt. Das Ammoniumsalz, welches früher 1,789 ergeben hatte, zeigte sich durch Salmiak verunreinigt.

**) Die mit PJ bezeichneten Bestimmungen von Playfair und Joule beziehen sich auf die Temperatur 3⁰,9 C.

Salze	Formel	P	D	V	Diff.
Ammoniumnickelsulfat	$SAmNiO_4 + 3\ H_2O$	197,6	1,915	103,2	0,1
Kaliumnickelsulfat	$SKNiO_4 + 3\ H_2O$	218,8	2,128	103,1	
Ammoniumkupfersulfat	$SAmCuO_4 + 3\ H_2O$	199,7	1,931	103,4	0,1
Kaliumkupfersulfat	$SKCuO_4 + 3\ H_2O$	220,9	2,137	103,3	
Ammoniumquatrioxalat	$C_2Am_{1/2}H_{3/2}O_4 + H_2O$	116,5	1,607	72,5	0,5
Kaliumquatrioxalat	$C_2K_{1/2}H_{3/2}O_4 + H_2O$	127,1	1,765	72,0	
Ammoniumbisulfat	$SAmHO_4$	115	1,787	64,3	1,3
Kaliumbisulfat	$SKHO_4$	136,2	2,163	63,0	
Ammoniumzinksulfat	$SAmZnO_4 + 3\ H_2O$	200,5	1,910	104,9	1,9
Kaliumzinksulfat	$SKZnO_4 + 3\ H_2O$	221,7	2,153	103,0	
Ammoniakalaun	$SAm_{1/2}al_{1\,1/2}O_4 + 6\ H_2O$	226,7	1,621	139,8	2,0
Alaun	$SK_{1/2}al_{1\,1/2}O_4 + 6\ H_2O$	237,3	1,722	137,8	
Chromammoniakalaun	$SAm_{1/2}cr_{1\,1/2}O_4 + 6\ H_2O$	239,8	1,736	138,1	2,4
Chromalaun	$SK_{1/2}cr_{1\,1/2}O_4 + 6\ H_2O$	250,4	1,845	135,7	
Ammoniumtartrat	$C_4H_4Am_2O_6$	184	1,566	117,5	3,0
Kaliumtartrat	$C_4H_4K_2O_6$	226,4	1,975	114,5	
Ammoniumbicarbonat	$CAmHO_3$	79	1,573	50,2	3,8
Kaliumbicarbonat	$CKHO_3$	100,2	2,158	46,4	
Ammoniumkobaltsulfat	$SAmCoO_4 + 3\ H_2O$	197,5	1,873	105,4	3,8
Kaliumkobaltsulfat	$SKCoO_4 + 3\ H_2O$	218,7	2,154	101,6	
Ammoniumkupferchlorid	$AmCl,\ CuCl + H_2O$	138,7	1,963	70,7	4,0
Kaliumkupferchlorid	$KCl,\ CuCl + H_2O$	159,9	2,398	66,7	
Ammoniumbitartrat	$C_4H_5AmO_6$	167	1,680	99,4	4,0
Kaliumbitartrat	$C_4H_5KO_6$	188,2	1,973	95,4	
Ammoniumnatriumtartrat	$C_4H_4AmNaO_6 + 4\ H_2O$	261	1,537	164,4	4,4
Kaliumnatriumtartrat	$C_4H_4KNaO_6 + 4\ H_2O$	282,2	1,767	160,0	
Ammoniumzinkchlorid	$AmCl,\ ZnCl$	148	1,879	78,7	5,1
Kaliumzinkchlorid	$KCl,\ ZnCl$	169,2	2,297	73,6	
Amm.-Magnesiumsulfat	$SAmMgO_4 + 3\ H_2O$	180	1,680	107,1	6,2
Kaliummagnesiumsulfat	$SKMgO_4 + 3\ H_2O$	201,2	1,995	100,9	
Ammoniumphosphat	$PAmH_2O_4$	115,4	1,758	65,6	6,1
Kaliumphosphat	PKH_2O_4	136,6	2,298	59,5	
Ammoniumarseniat	$AsAmH_2O_4$	159	2,249	70,7	7,1
Kaliumarseniat	$AsKH_2O_4$	180,2	2,832	63,6	
Ammoniumcadmiumsulfat	$SAmCdO_4 + 3\ H_2O$	223,7	2,073	107,9	7,4
Kaliumcadmiumsulfat	$SKCdO_4 + 3\ H_2O$	244,9	2,438	100,5	
Ammoniumoxalat	$C_2Am_2O_4 + H_2O$	142	1,475	96,2	7,6
Kaliumoxalat	$C_2K_2O_4 + H_2O$	184,4	2,080	88,6	
Ammoniumbioxalat	$C_2AmHO_4 + H_2O$	125	1,556	80,3	8,3
Kaliumbioxalat	$C_2KHO_4 + H_2O$	146,2	2,030	72,0	
Ammoniumeisensulfat	$SAmFeO_4 + 3\ H_2O$	196	1,813	108,1	8,9
Kaliumeisensulfat	$SKFeO_4 + 3\ H_2O$	217,2	2,189	99,2	
Ammoniumsulfat	SAm_2O_4	132	1,628	81,0	15,3
Kaliumsulfat	SK_2O_4	174,4	2,653	65,7	

Die Differenzen der spec. Volume der im Vorhergehenden zusammengestellten Kalium- und Ammoniumsalze stehen weder unter einander noch zu den Werthen, aus denen sie abgeleitet sind, in irgend einem gesetzmäfsigen Verhältnifs;

wir bemerken nur einige Male bei einigen Salzpaaren gleiche oder fast gleiche Differenzen. Immerhin sehen wir aber hier bei 22 Salzpaaren, dafs der Ammoniumverbindung ein höherer Werth zukommt, als der Kaliumverbindung. In der That zeigt sich von den bis jetzt untersuchten Salzpaaren nur bei den folgenden ein umgekehrtes Verhältnifs :

Salze	Formel	P	D	V	Diff.
Kaliumbichromat	$\text{Ɛr}_2K_2O_7$	297,2	2,721	109,2	1,5
Ammoniumbichromat	$\text{Ɛr}_2Am_2O_7$	254,8	2,367	107,7	
Chlorkalium	KCl	74,7	1,995	37,4	2,2
Chlorammonium	$AmCl$	53,5	1,522	35,2	
Kaliumnitrat	NKO_3	101,2	2,100	48,2	1,4
Ammoniumnitrat	$NAmO_3$	80	1,709	46,8	

Es ist noch zu bemerken, dafs die Differenzen der spec. Volume der neutralen Tartrate (3,0) und der Bitartrate (4,0), der neutralen Oxalate (7,6) und der Bioxalate (8,3) nicht bedeutend von einander abweichen, obwohl die Zusammensetzungsdifferenz bei den neutralen Salzen doppelt so grofs ist, als bei den sauren Salzen.

IV. *Arseniate und Phosphate.*

In dem vorhergehenden Abschnitt sind die sauren Phosphate und Arseniate von Kalium und Ammonium aufgeführt, und wir bemerken bei dem Kaliumarseniat ein um 4,1 Einheiten, bei dem Ammoniumarseniat ein um 5,1 Einheiten höheres spec. Volum, als bei den entsprechenden Phosphaten.

Um diese Beziehungen auch bei anderen Phosphaten und Arseniaten von analoger Zusammensetzung und Krystallform kennen zu lernen, wurden noch die spec. Gewichte nachstehender Salze bestimmt :

25) Doppelt-Ammoniumarseniat 1,989.

26) Saures Natriumarseniat 2,535.

27) Doppelt-Natriumarseniat (mit 12 H_2O) 1,670; 1,736 PJ.

28) Doppelt-Natriumarseniat (mit 7 H_2O) 1,871.

29) Ammoniumnatriumarseniat 1,838.

30) Dreifach-Natriumarseniat 1,762; 1,804 PJ.

31) Kaliumnatriumarseniat 1,884.

32) Doppelt-Ammoniumphosphat 1,619.

33) Saures Natriumphosphat 2,040.

34) Doppelt-Natriumphosphat (mit 12 H_2O) 1,525; ebenso PJ.

35) Ammoniumnatriumphosphat 1,554.

36) Dreifach-Natriumphosphat 1,618; 1,622 PJ.

37) Kaliumnatriumphosphat 1,671.

38) $P_{3/4}As_{1/4}Na_2HO_4 + 12\ H_2O$ 1,558.

Das zuletzt angeführte Salz wurde aus einer Mischung gleicher Aequivalente des Phosphats und Arseniats als erste Krystallisation erhalten. Die zweite Krystallisation bestand aus fast phosphorsäurefreiem Arseniat. Wir schliefsen hieraus, dafs das Natriumarseniat in Wasser weit löslicher sei als das Phosphat, auf welchen Gegenstand wir später in der Fortsetzung einer anderen Reihe von Untersuchungen zurückkommen werden. — Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs das Salz Nr. 38 auch als eine Verbindung von 3 Aeq. Phosphat mit einem Aequivalent Arseniat betrachtet werden kann. Das hiernach berechnete spec. Gewicht von 1,561 weicht von dem gefundenen Werthe nur sehr wenig ab.

Es folgt nun wieder eine Zusammenstellung der spec. Volume, der Werthe, aus welchen dieselben abgeleitet sind, und der Differenzen, welche sie bei analogen Arseniaten und Phosphaten darbieten.

Salze	Formel	P	D	V	Diff.
Ammoniumnatriumarseniat	$AsNaAmHO_4 + 4\ H_2O$	253	1,838	137,6	2,9
„ phosphat	$PNaAmHO_4 + 4\ H_2O$	209,4	1,554	134,7	
Mimetesit (Smith)	$PbCl + 3\ AsPb_3O_4$	590,5	7,3	80,9	3,9
Pyromorphit (Sandberger)	$PbCl + 3\ PPb_3O_4$	546,9	7,1	77,0	
Kaliumnatriumarseniat	$AsKNaHO_4 + 7\ H_2O$	328,2	1,884	174,2	3,9
„ phosphat	$PKNaHO_4 + 7\ H_2O$	284,6	1,671	170,3	

Salze	Formel	P	D	V	Diff.
Saures Natriumarseniat	$AsNaH_2O_4 + H_2O$	182	2,535	71,8	4,0
„ „ phosphat	$PNaH_2O_4 + H_2O$	138,4	2,040	67,8	
Saures Kaliumarseniat	$AsKH_2O_4$	180,2	2,832	63,6	4,1
„ „ phosphat	PKH_2O_4	136,6	2,298	59,5	
Saures Ammoniumarseniat	$AsAmH_2O_4$	159	2,249	70,7	5,1
„ „ phosphat	$PAmH_2O_4$	115,4	1,758	65,6	
Dreifach-Natriumarseniat	$AsNa_3O_4 + 12\ H_2O$	424	1,762	240,7	5,6
„ „ phosphat	$PNa_3O_4 + 12\ H_2O$	380,4	1,618	235,1	
Doppelt-Natriumarseniat	$AsNa_2HO_4 + 12\ H_2O$	402	1,670	240,7	5,7
„ „ phosphat	$PNa_2HO_4 + 12\ H_2O$	358,4	1,525	235,0	
Dopp.-Ammoniumarseniat	$AsAm_2HO_4$	176	1,989	88,5	6,7
„ „ phosphat	PAm_2HO_4	132,4	1,619	81,8	

Wir bemerken aus dieser Zusammenstellung, dafs in allen Fällen die das gröfsere Aequivalentgewicht besitzende Arsenverbindung auch das gröfsere spec. Volum besitzt; in dem vorhergehenden Abschnitt kam das gröfsere spec. Volum in den meisten Fällen derjenigen Verbindung zu, welche das kleinere Aequivalentgewicht besafs.

In vier Fällen beträgt die Differenz nahezu vier Einheiten. Die in dem ersten dieser vier Fälle aufgeführten Mineralien hatten bei der von den angegebenen Autoren mitgetheilten Analyse eine der beigesetzten Formel entsprechende Zusammensetzung ergeben. Weniger mag diefs bei den folgenden zwei Mineralien :

	P	D	V	Diff.
Olivenit $AsCu_3O_4 + CuHO$	282,8	4,3	65,7	1,1
Libethenit $PCu_3O_4 + CuHO$	239,2	3,7	64,6	

der Fall gewesen sein, wefshalb ich dieselben auch nicht in die Zusammenstellung aufgenommen habe.

Der zweite dieser vier Fälle betrifft zwei Salze, deren Gehalt an Krystallwasser früher von Mitscherlich zu 8 Aeq. angegeben wurde. Später fand Kotschoubey für die Arsenverbindung 9 Aeq. Krystallwasser, während Gmelin mit Beziehung auf die Isomorphie dieser Salze mit dem 7fach-gewässerten Doppelt-Natriumphosphat und -Arseniat einen Krystallwassergehalt von nur 7 Aeq. vermuthet. Auch

Rammelsberg führt in seiner krystallographischen Chemie die betreffenden Salze als mit 7 Aeq. Krystallwasser krystallisirend an, ohne Weiteres darüber mitzutheilen. Ich habe mich nun davon überzeugt, dafs die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrockneten Salze in der That nur 7 Aeq. Krystallwasser besitzen. Es sind diese Salze, besonders das Phosphat, sehr geneigt, Mutterlauge einzuschliefsen. Da die Salze bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verwittern, so können dieselben, in ein grobes Pulver verwandelt, leicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. — Das 7fach-gewässerte Doppelt-Natriumarseniat erhielt ich zufällig als Nebenproduct (die Analyse ergab 43,3 pC. Glühverlust), und wir sind daher im Stande, das spec. Volum desselben mit dem des Kaliumnatriumarseniats zu vergleichen. Wir finden dasselbe :

	P	D	V
$AsNa_2HO_4 + 7\ H_2O$	312	1,871	166,8
$AsKNaHO_4 + 7\ H_2O$	328,2	1,884	174,2

also nicht übereinstimmend. Es mufs indessen bemerkt werden, dafs zur Bestimmung des spec. Gewichts des ersten Salzes eine verhältnifsmäfsig kleine Menge zu Gebote stand.

Das spec. Volum des Salzes :

	P	D	V
$P_{3/4}As_{1/4}Na_2HO_4 + 12\ H_2O$	369,3	1,558	237

weicht, wie sich diefs aus dem Früheren ergiebt, von dem berechneten Werth 236,5 nur wenig ab.

Die im Vorstehenden mitgetheilten zwei Versuchsreihen zeigen im Allgemeinen eine nur unvollständige Uebereinstimmung mit der sehr häufig zutreffenden Regelmäfsigkeit, dafs gleicher Zusammensetzungsdifferenz auch äquidifferente spec. Volume entsprechen.

Hervortretender zeigt sich indessen das Stattfinden einer solchen Regelmäfsigkeit in den folgenden Fällen, wo wir zwei Salze einer Säure mit zwei äquidifferenten und analog zusammengesetzten Salzen derselben oder einer anderen Säure vergleichen.

Salze	Formel	Spec. Vol.	Diff.
Doppelt-Natriumarseniat	$AsNa_2HO_4 + 12\,H_2O$	240,7	—
Dreifach-Natriumarseniat	$AsNa_3O_4 + 12\,H_2O$	240,7	
Doppelt-Natriumphosphat	$PNa_2HO_4 + 12\,H_2O$	235,0	0,1
Dreifach-Natriumphosphat	$PNa_3O_4 + 12\,H_2O$	235,1	
Ammoniumoxalat	$C_2Am_2O_4 + H_2O$	96,3	16,0
Ammoniumbioxalat	$C_2AmHO_4 + H_2O$	80,3	
Kaliumoxalat	$C_2K_2O_4 + H_2O$	88,6	16,6
Kaliumbioxalat	$C_2KHO_4 + H_2O$	72,0	
Doppelt-Ammoniumarseniat	$AsAm_2HO_4$	88,5	17,8
Einfach-Ammoniumarseniat	$AsAmH_2O_4$	70,7	
Doppelt-Ammoniumphosphat	PAm_2HO_4	81,8	16,2
Einfach-Ammoniumphosphat	$PAmH_2O_4$	65,6	
Kaliumtartrat	$C_4H_4K_2O_6$	114,6	19,2
Kaliumbitartrat	$C_4H_5KO_6$	95,4	
Ammoniumtartrat	$C_4H_4Am_2O_6$	117,5	18,1
Ammoniumbitartrat	$C_4H_5AmO_6$	99,4	
Kaliumnatriumtartrat	$C_4H_4KNaO_6 + 4\,H_2O$	160,0	64,6
Kaliumbitartrat	$C_4H_5KO_6$	95,4	
Ammoniumnatriumtartrat	$C_4H_4AmHO_6 + 4\,H_2O$	164,4	65,0
Ammoniumbitartrat	$C_4H_5AmO_6$	99,4	
Ammoniumnatriumarseniat	$AsNaAmHO_4 + 4\,H_2O$	137,6	65,8
Einfach-Natriumarseniat	$AsNaH_2O_4 + H_2O$	71,8	
Ammoniumnatriumphosphat	$PNaAmHO_4 + 4\,H_2O$	134,7	66,9
Einfach-Natriumphosphat	$PNaH_2O_4 + H_2O$	67,8	
Kaliumnatriumarseniat	$AsKNaHO_4 + 7\,H_2O$	174,2	110,6
Einfach-Kaliumarseniat	$AsKH_2O_4$	63,6	
Kaliumnatriumphosphat	$PKNaHO_4 + 7\,H_2O$	170,3	110,8
Einfach-Kaliumphosphat	PKH_2O_4	59,5	
Doppelt-Natriumarseniat	$AsNa_2HO_4 + 12\,H_2O$	240,7	168,9
Einfach-Natriumarseniat	$AsNaH_2O_4 + H_2O$	71,8	
Doppelt-Natriumphosphat	$PNa_2HO_4 + 12\,H_2O$	235,0	167,2
Einfach-Natriumphosphat	$PNaH_2O_4 + H_2O$	67,8	

Wie man leicht einsieht, würde es nicht schwer fallen, diese Reihe noch zu vergröfsern; ich verzichte indessen darauf, Variationen über das Thema $(A + B) - (C + D) = (A - C) + (B - D)$ zu machen, da jeder ohnediefs von der Wahrheit dieses Satzes überzeugt sein wird.

Es ist wohl zu beachten, dafs bei der hier gegebenen Zusammenstellung die Aequidifferenz der spec. Volume bei Verbindungen von gleicher Zusammensetzungsdifferenz nur defshalb mehr hervortritt, als bei den früheren Zusammenstellungen, weil wir es mit gröfseren Differenzen zu thun haben. Die Differenzen zweiter Ordnung sind eben so grofs, aber sie fallen hier bei den gröfseren Zahlen weniger in die Augen.

Bern, im Juni 1859.

Ueber das Quercitrin;

von *H. Hlasiwetz.*

Dieser Körper ist vor nicht zu langer Zeit von Rigaud einer Untersuchung unterzogen worden, die festgestellt hat, dafs derselbe in die Klasse der Glucoside gehört *). Er spaltete ihn in Zucker und in einen indifferenten Körper, den er Quercetin nannte.

Wenn ich in diesen Zeilen nochmals die Beachtung der Chemiker auf diese beiden Körper lenke, so geschieht es, um zu zeigen, dafs auch der letztere noch einer Zerlegung fähig ist, die für die Constitution derselben neue Gesichtspunkte gewährt. Es dürfte dadurch ein Interesse für diese Verbindungen gehoben werden, welches ihnen zuzuwenden schon durch ihre Verbreitung in einer gröfseren Anzahl Pflanzen ganz verschiedener Familien gerechtfertigt sein könnte.

*) Diese Annalen XC, 283.

Quercitrin enthalten : Quercus tinctoria (Chevreul), Ruta grav. (Weifs u. Kümmel), Saphora japonica (Stein), Capparis spin. (Rochleder u. Hlasiwetz), und ich vermuthe mit Grund, auch Rhamnus tinct., Reseda luteola und Thuja occid. Zuletzt entdeckte es Prof. Rochleder in Blättern und Blüthen von Aesculus hippocast.

Rochleder hatte die Absicht, um der Vervollständigung einer physiologisch-chemischen Studie der letzteren Pflanze willen, eine nochmalige Untersuchung des Quercitrins vorzunehmen; die grofse Ausdehnung seiner Aufgabe aber bestimmte ihn, auf meinen Antrag, diesen Theil zu bearbeiten, einzugehen, und er überliefs mir eine hierzu hinreichende Menge des nach einem von ihm befolgten sehr einfachen Verfahren *) gewonnenen Materials, — eine freundschaftliche Gefälligkeit, für die ich mich ihm zum gröfsten Danke verpflichtet fühle.

Bei meiner weiteren Untersuchung hat sich Herr L. Pfaundler mehrfach betheiligt und die mit * bezeichneten Analysen ausgeführt.

Ich begann mit Versuchen, das Quercetin zu zersetzen, und habe aufser anderen vornehmlich die nachstehende Methode benutzt, die aber, wie ich gleich bemerken will, nur in so fern von Bedeutung ist, als es nach ihr überhaupt gelingt, eine Spaltung und Isolirung der Producte herbeizuführen, die sich jedoch aus Gründen, welche sich im Verlaufe dieses Berichtes ergeben werden, nicht auch durch eine angemessene Ausbeute empfiehlt.

I. In die heifse, sehr concentrirte Lösung von 3 Theilen Kalihydrat, die sich in einer Silberschale befindet, wird 1 Theil Quercetin eingetragen, kochend eingedampft und zuletzt die Masse so lange erhitzt, bis eine herausgenommene

---

*) Wiener Acad. Ber. XXXIII, 565.

Probe auf einem Uhrglas in Wasser gelöst, ihre gelbe Farbe an den Rändern und dünnen Schichten schnell in eine dunkelrothe verwandelt und von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird. Vom Feuer genommen wird sofort Wasser zugethan und die augenblicklich rothwerdende Lösung mit Salzsäure neutralisirt.

Nach dem Erkalten und einigem Stehen hat sich die Flüssigkeit meistens mit veränderlichen Mengen einer flockigen Ausscheidung erfüllt, von der man abfiltrirt (A).

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, von der braunen Tinctur der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen. In dieser Lösung hat man nun zwei Substanzen, die durch Bleizucker getrennt werden können. Während die eine (B) davon nicht gefällt wird, geht die andere (C) in den entstehenden bräunlich gefärbten reichlichen Niederschlag ein.

II. B. Aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die wieder filtrirte Flüssigkeit schnell eingedampft. In dem stark concentrirten Rest bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die noch sehr gefärbt sind.

Nach Entfernung der Mutterlauge löst man wieder und entfärbt mit Thierkohle. Die gereinigte Lösung liefert den Körper in Krystallen, die ich keine Mühe hatte wieder zu erkennen, nachdem ich sie nicht lange vorher erst entdeckt und ausführlicher untersucht hatte. Sie sind Phloroglucin, dieselbe, dem Orcin so ähnliche Zuckerart, die ich als Zersetzungsproduct des Phloretins gefunden habe *). Die Uebereinstimmung der Eigenschaften und des Verhaltens des Phloro-

---

*) Diese Annalen XCVI, 118.

glucins mit denen des Körpers aus Quercetin war vollständig.

Jeden Zweifel über die Identität behebt die Elementaranalyse.

I. 0,234 Grm. bei 100⁰ getrockneter Substanz gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

II. 0,3025 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0,068 Grm. Wasser.

III. 0,2820 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0,0632 Grm. Wasser.

Wasserfreies Phloroglucin :

	$C_{12}H_6O_6$	gefunden
C	57,13	56,93
H	4,76	4,98.

Wasserhaltiges Phloroglucin :

		gefunden	
	$C_{12}H_6O_6 + 4\ HO$	II.	III.
$C_{12}H_6O_6$	77,78	—	—
4 HO	22,22	22,47	22,41.

III. C. Der Bleiniederschlag wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten stark gefärbten Flüssigkeiten werden in einer Retorte, durch die ein Strom Wasserstoff streicht, bis auf ein kleines Volum eingekocht und unter einer Glocke zum Krystallisiren hingestellt. Die nach mehreren Tagen erhaltenen braunen Krystalle werden kochend gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und heifs filtrirt. Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit schönen, feinen, seideglänzenden Nadeln.

Dieses zweite Spaltungsproduct des Quercetins ist eine, wenn gleich sehr schwache Säure, ihrem chemischen Verhalten (auch ihrem Aeufsern) nach der Gallussäure nicht unähnlich. Ich will sie Quercetinsäure nennen.

Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, vollkommen in heifsem und daraus schnell krystallisirend, leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. Die wässerige Lösung, die sich beim Stehen an der Luft nach und nach gelb färbt, reagirt äufserst schwach sauer und schmeckt etwas adstringirend.

Die Krystalle der Quercetinsäure verwittern in der Wärme. In einer Röhre erhitzt sublimirt ein Theil. Silbersolution wird von Quercetinsäurelösung reducirt. Eisenchlorid färbt sie intensiv blauschwarz, wie Gallussäure. Eine andere Farbenreaction aber zeichnet den Körper aus, die in ähnlicher Schönheit und Empfindlichkeit nicht häufig vorkommt. Sie ist bedingt durch die Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf eine alkalisch gemachte Lösung.

Bringt man zu einer Lösung, die äufserst verdünnt sein kann, einen Tropfen einer alkalischen Lauge, so färbt sie sich gelb; bewegt man sie dann an der Luft, so wird sie allmälig prächtig carminroth. — Löst man Quercetinsäure in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, so wird die Lösung rothbraun. Wasser fällt dann rothe Flocken, welche gleichfalls die Eigenschaft haben, sich in verdünnten Alkalien oder Ammoniak mit schönster Purpurfarbe zu lösen.

Die nachstehenden Analysen der Quercetinsäure beziehen sich auf Substanzen verschiedener Bereitung. Sie sind theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

Der Körper entläfst sein Krystallwasser vollständig bei anhaltendem Trocknen zwischen 120 und 130°.

Von der getrockneten Substanz gaben

I.	0,2482	Grm.	0,540 CO_2	u.	0,080 HO.
II.	0,2389	„	0,521 „	„	0,0814 „
* III.	0,2421	„	0,529 „	„	0,0845 „
IV.	0,2056	„	0,445 „	„	0,068 „

Von der lufttrockenen Substanz verloren

V.	0,2942	Grm.	0,0460	HO.
*VI.	0,2826	„	0,0434	„
VII.	0,2872	„	0,0451	„
VIII.	0,2428	„	0,0372	„

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die wasserfreie Substanz :

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C_{34}	204	59,30	59,29	59,42	59,59	59,02
H_{12}	12	3,48	3,58	3,78	3,87	3,67
O_{16}	128	37,22	—	—	—	—
	344	100,00.				

Für die krystallisirte Substanz :

	berechnet		V.	VI.	VII.	VIII.
$C_{34}H_{12}O_{16}$	344	—	—	—	—	—
7 HO	63	15,47	15,60	15,35	15,70	15,32.

Die Menge dieser kostbaren Substanz, die ich erhalten hatte, war nicht grofs genug, um mit Erfolg die Darstellung von Salzen zu versuchen, die überdiefs bei der wenig ausgesprochenen Säurenatur des Körpers eine gewisse Unbeständigkeit voraussehen liefsen, die sie als Stützen einer Formel vielleicht wenig empfohlen haben würde.

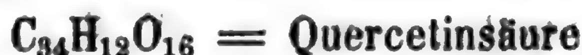
Aus demselben Grunde kann ich über seine Zersetzungsproducte vorderhand Ausführliches nicht mittheilen.

Ich will hoffen, dafs der Körper noch einmal unter Verhältnissen gefunden werden wird, welche die Erlangung gröfserer Mengen für ein umfassendes Studium gestatten. Inzwischen halte ich bei der Sorgfalt, die auf die mitgetheilten Resultate verwendet wurde, doch die angegebene Formel für richtig, und man mag sich leicht überzeugen, dafs keine andere mit den analytischen Ergebnissen besser in Einklang zu bringen ist.

Diese Formel unterscheidet sich von der Formel des Aesculetins = $C_{36}H_{12}O_{6}$, eines Körpers, welches der Quer-

cetinsäure an Character sehr verwandt ist, um — C_2 : Das ist in den Beziehungen einer anderen Reihe ausgedrückt ein Verhältnifs, wie zwischen Acrylsäure und Essigsäure.

Am nächsten scheint mir die Quercetinsäure der Ellagsäure zu stehen, wofür aufser einer gewissen Aehnlichkeit der Erscheinung und der Reactionen auch vornehmlich die Formel spräche :



$C_{34}H_{12}O_{16}$ = Quercetinsäure

$C_{28}H_6\ O_{16}$ = Ellagsäure

Diff. = $C_6\ H_6$.

Es ist leicht einzusehen, dafs bei dem grofsen Einflufs, den Alkalien und Luft auf die Quercetinsäure ausüben (ein Verhältnifs, worin sie der Pyrogallussäure kaum nachsteht), die Methode, das Quercetin mit Kali zu zerlegen, eine bedeutende Menge derselben gefährden mufs.

In der That ist die Ausbeute der angewandten Quercetinmenge nicht entsprechend und ein grofser Theil findet sich zersetzt in den braunen dicken Mutterlaugen. Gleichwohl ist mir ein besseres Verfahren nicht bekannt worden.

Die hohe Temperatur, die man der Kalimasse geben mufs, verbietet eine Operation in Glasgefäfsen, wo sich wenigstens die Luft abhalten liefse (obwohl, weil man darauf angewiesen ist, Proben zu ziehen, auch darin ein Uebelstand begründet wäre). Durch schwächere Alkalien (Baryt) konnte ich eine Spaltung nicht erzielen, und als Quercetin mit verdünnter Kalilauge in einer Röhre befindlich der Temperatur von 160° und dem entsprechenden Drucke (in einem Frankland'schen Apparate) ausgesetzt wurde, war der Spaltung desselben eine tiefer gehende Zersetzung der Producte gefolgt.

IV. In I ist einer Substanz (A) Erwähnung gethan, welche sich ausscheidet, wenn die in Wasser gelöste, mit Salzsäure neutralisirte Kalischmelze einige Zeit gestanden ist. Diese Masse, zunächst flockig und grünlichgelb, abfiltrirt und

ausgewaschen, löste sich theilweise in viel siedendem Wasser. Der ungelöste Theil ist Quercetin, welches der Zersetzung durch Kali entgangen war. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit aber bildete sich mehrmals eine Krystallisation eines andern Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus glänzenden Schüppchen bestand, locker, voluminös, mit einem Stich ins Grünliche. Kaltes Wasser löste nur Spuren, siedendes vollständig. Die alkoholische Lösung wurde von Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün gefärbt, Silbersolution reducirt. Der bemerkenswertheste Unterschied in den Reactionen von denen des Quercetins war, dafs seine Lösung mit einem Alkali versetzt an der Luft schön grün wurde. (Eine Quercetinlösung bräunt sich in diesem Falle.) Ich konnte es nicht in meine Gewalt bekommen, den Körper immer in gleicher Menge, ja ihn überhaupt sicher entstehen zu machen. Ich erhielt ihn einige Male gar nicht, oder in ganz kleiner Menge.

Sicher ist, dafs der Körper noch mit dem Quercetin grofse Aehnlichkeit hat und wenigstens aus denselben Bestandtheilen gebildet ist. Wenn man ihn neuerdings mit Kali in der Hitze behandelt, so zeigt er fast dieselben Erscheinungen, wie das Quercetin und man erhält wieder etwas Phloroglucin und Quercetinsäure. Einer völligen Zerlegung scheint er jedoch mehr Widerstand entgegenzusetzen, als das Quercetin.

Gegen Kohle verhält er sich wie ein Farbstoff, in Lösung wird er von derselben zurückgehalten.

Die Analyse ergab (bei 100° anhaltend getrocknet) :

* 0,1482 Grm. gaben 0,3392 CO_2 u. 0,0573 HO.

* 0,2140 „ „ 0,4883 „ „ 0,0781 „

In 100 Theilen :

C	62,42	62,23
H	4,29	4,05.

Auf seine muthmafsliche Constitution will ich im Folgenden zurückkommen.

V. Phloroglucin und Quercetinsäure als Spaltungsproducte des Quercetins erkannt, handelt es sich zunächst darum, mit den Formeln dieser beiden die des Quercetins in Einklang zu bringen.

Rigaud *) berechnet aus seinen Analysen in Uebereinstimmung des Zuckergehalts des Quercitrins für das Quercetin $C_{24}H_9O_{11}$. Wurtz **) hebt hervor, dafs auch die Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$ sich den Analysen Rigaud's anpassen lasse. Gerhardt ***), der Phloridzin und Quercitrin homologisirt, nimmt für Quercetin $C_{26}H_8O_{10}$ an.

Ich glaube, das Quercetin ist $C_{46}H_{16}O_{20}$ und es liefert unter Wasseraufnahme die gefundenen Zersetzungsproducte :

$$\underset{\text{Quercetin}}{C_{46}H_{16}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6} + \underset{\text{Quercetinsäure.}}{C_{34}H_{12}O_{16}}$$

Die von Rigaud veröffentlichten Analysen des Quercetins entsprechen aber nicht sowohl der Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$, als vielmehr $C_{46}H_{16}O_{20} + HO$.

	$C_{46}H_{17}O_{21}$	Rigaud			
C	59,87	59,15	59,05	59,26	59,48
H	3,66	4,05	4,35	4,27	3,84.

Es scheint, dafs, obwohl Rigaud die Temperatur nicht angiebt, bei welcher sein Präparat getrocknet war, sich seine Analysen auf bei 100° getrocknetes beziehen.

Ich habe mich überzeugt, dafs diese Temperatur nicht im Stande ist, alles Wasser zu entfernen; dafs es aber auch ungemein schwer ist, eine vollständige Entwässerung herbeizuführen, dafs sogar wahrscheinlich die letzten Wasser-

*) Diese Annalen XCIII, 283.

**) Ann. de chim. et phys. XLII, 546.

***) Lehrbuch IV, 355.

mengen erst bei Temperaturen entweichen, die nahe an der Zersetzungsgrenze der Substanz liegen. Die folgenden Analysen scheinen mir dafür zu sprechen :

a) Durch mehrere Tage bei 100°, zuletzt durch 6 Stunden bei 120° getrocknet :

* I.	0,281 Grm. gaben	0,6165 CO_2	u.	0,0941 HO.	
* II.	0,3048 „ „	0,667 „	„	0,1034 „	

	$C_{46}H_{17}O_{21}$	I.	II.
C	59,87	59,82	59,65
H	3,66	3,71	3,76.

b) (Bei 200° gĕtrocknet) :

I.	0,2521 Grm. gaben	0,558 CO_2	u.	0,0835 HO.
* II.	0,2951 „ „	0,6508 „	„	0,0944 „
* III.	0,2977 „ „	0,6571 „	„	0,0955 „
* IV.	0,299 „ „	0,6638 „	„	0,100 „

	$2\,[C_{46}H_{16}O_{20}] + aq.$	I.	II.	III.	IV.
C	60,46	60,36	60,15	60,20	60,54
H	3,61	3,68	3,55	3,56	3,71.

Die Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ würde verlangen C 61,06, H 3,54. Zwischen 200 bis 220° ist eine Gewichtsabnahme der trocknenden Substanz kaum mehr wahrzunehmen; darüber hinaus erhitzt ist man vor Zersetzung nicht mehr sicher und die Substanz wird mifsfarbig. Erhält man das Quercetin andauernd zwischen 230 und 250°, so findet man, dafs es sich in eine verfilzte Masse grofser glänzender gelber Nadeln verwandelt hat, durchsetzt mit zersetzter, mifsfarbiger, pulveriger Masse, von der es leider nicht getrennt werden konnte. Diese Nadeln sind sublimirtes Quercetin. Auch zwischen Uhrgläsern kann man dieses Product erzielen. Leider aber erfährt durch die hohe Temperatur der gröfsere Theil eine tiefere Zersetzung, es bildet sich viel kohlige Masse und ohne bedeutende Opfer an Material ist es nicht möglich, zur Untersuchung hinreichende Mengen zu erhalten, was ich um so mehr

bedauern mufs, als höchst wahrscheinlich dieses Product ganz wasserfrei, der vermutheten Zusammensetzung entsprechen würde. — Je nach seinem Wassergehalte zeigt das Quercetin auch eine verschiedene Färbung. Erhitzt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und verdampft dann den Alkohol in einem Destillirgefäfse, so fällt es aus der concentrirten Lösung in satt orangegelben Krystallen heraus. Diese Farbe behält es bei, wenn man das Product neuerdings aus Alkohol umkrystallisirt. Giefst man solche alkoholische Lösung in Wasser, so fällt es mit fast strohgelber Farbe heraus. Trocknet man das orangegelbe Präparat bei 200°, so wird es lichtgelb mit einem grünlichen Stich. Das orangegelbe lufttrockene analysirt, gab :

0,2803 Grm. gaben 0,5995 CO_2 u. 0,0935 HO.

Für $C_{46}H_{16}O_{20} + 2$ aq. hat man :

	Rechnung	Versuch
C	58,7	58,3
H	3,6	3,7.

Wenn die Quercetinsäure mit der Ellagsäure als homolog und nach Analogie dieser als zweibasisch betrachtet werden dürfte, man sie also schriebe : $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, wenn ferner Phloroglucin $= \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wäre, so ergäbe sich für das Quercetin die nähere Formel $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\H\,.\,C_{12}H_5O_4\end{matrix}\right\}O_4$ und es würde demnach nach Art der sauren Aether constituirt sein. Der Körper A, dessen ich in IV gedachte, könnte dann als die entsprechende neutrale Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_2\\2\,[C_{12}H_5O_4]\end{matrix}\right\}O_4 = C_{58}H_{20}O_{24}$ angesehen werden :

	$C_{58}H_{20}O_{24}$	gefunden	
C	62,14	62,42	62,23
H	3,57	4,29	4,05.

Die Bildungsweise dieses Körpers widerspräche dieser Auffassung nicht; die eben in Freiheit gesetzte Säure und

das Phloroglucin würden sich (im Status nascens gewissermafsen) wieder theilweise mit einander vereinigen. Für diese Ansicht läfst sich nur anführen, dafs dieser Körper durch einige Reactionen sich als bestimmt verschieden vom Quercetin characterisirt, doch wie dieses in Phloroglucin und Quercetinsäure zerlegbar ist, dafs endlich seine Zusammensetzung ziemlich der angenommenen Formel entspräche.

Vergleicht man die Eigenschaften des von Chevreul entdeckten und zuletzt von Dr. Moldenhauer (diese Annalen C, 180) untersuchten Luteolins aus Reseda luteola mit denen des Quercetins, so wird man finden, dafs dieselben fast durchgängig übereinstimmen; die Angaben darüber sind wenigstens nahezu gleichlautend. Allein Moldenhauer fand im Luteolin um 3 pC. Kohlenstoff mehr, als Rigaud im Quercetin, und fast um 2 pC. mehr, als die eben vorgeschlagene Formel verlangt, während der Wasserstoffgehalt ihr entspräche. Etwas mehr nähern sich dagegen die Zahlen Moldenhauer's denen, die für den eben besprochenen Körper gefunden sind, der doch dem Quercetin noch in sehr vielen Beziehungen gleicht.

	Moldenhauer				
C	62,50	63,00	62,77	62,72	62,89
H	3,70	4,08	3,91	3,77	3,72.

Ziemlich sicher könnte man ferner behaupten, dafs Rhamnin und Rhamnetin (aus Rh. tinctoria) dasselbe ist, wie Quercitrin und Quercetin. Die Originalabhandlung Gellatly's, der zuletzt die Versuche Kane's über diesen Gegenstand wieder aufgenommen hat, steht mir nicht zu Gebote*). Dem Auszug derselben im chemischen Centralblatt 1858, S. 477 entnehme ich zum Vergleiche nur die Zahlen :

*) Edinburgh New Phil. Journ. VII, 252.

	Rhamnin Gellatly	Quercitrin *) Bolley	Quercitrin *) Hlasiwetz
C	52,10	52,48	52,50
H	5,78	4,95	5,04

	Rhamnetin Gellatly	Quercetin Rigaud (Mittel der Versuche)
C	59,41	59,23
H	4,38	4,13.

Thujin und Thujetin aus Thuja occ., von Kawalier untersucht (Wiener Acad. Berichte XXIX. Bd.) stehen ohne Zweifel dem Quercitrin und Quercetin auch sehr nahe. Man findet aufser in der grünen Färbung, die das Thujetin mit Alkalien liefert, kaum einen wesentlichen Unterschied in den Verhältnissen dieser Körper. Ihre Zusammensetzung ist von grofser Uebereinstimmung.

	Thujin (Kawalier) **)					Quercitrin Bolley	Quercitrin Hlasiwetz
C	52,79	52,82	52,63	52,85	52,88	52,48	52,50
H	4,94	5,06	5,01	5,15	5,06	4,95	5,04

	Thujetin (Kawalier)			Quercetin Rigaud (Mittel)
C	59,13	59,20	59,48	59,23
H	4,02	4,03	4,22	4,13.

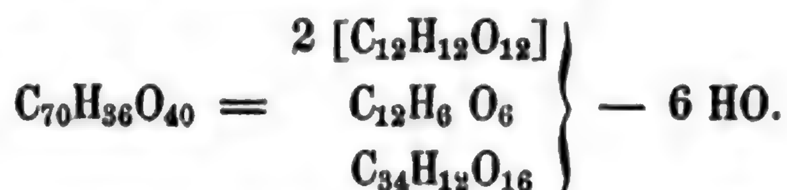
Es würden jetzt einige einfache Versuche hinreichen, zu beweisen, ob, wie ich vermuthe, in diesen 3 Fällen Identitäten vorliegen, oder welcher Art überhaupt die gewifs sehr nahen Beziehungen dieser Körper sind.

VI. Für die Formel des Quercitrins sind nun die nöthigen Daten gleichfalls gegeben. Diese Formel mufs die Elemente des Zuckers, des Phloroglucins und der Quercetinsäure in

*) Vgl. weiter unten.

**) Prof. Rochleder theilte mir später mit, dafs die Zuckerart des Thujins wesentliche qualitative Unterschiede von der des Quercitrins zeige.

sich vereinigen. — Es wird mafsgebend sein, dafs die Menge des Zuckers, wie Rigaud schon gethan, mit dieser Formel übereinstimme. Diesen letzten Punkt im Auge behalten, ergäbe sich für die wasserfreie Substanz :



$$C_{70}H_{36}O_{40} = \left.\begin{matrix} 2\,[C_{12}H_{12}O_{12}] \\ C_{12}H_{6}\,O_{6} \\ C_{34}H_{12}O_{16} \end{matrix}\right\} - 6\,HO.$$

Diese Formel verlangt 46,3 pC. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$), Rigaud fand 44,95 und 44,99 pC.

Diese Werthe sind allerdings nur annähernd, allein man weifs, dafs man in solchen Fällen eine scharfe Uebereinstimmung schwer erzielt. Die Differenz zwischen berechnet und gefunden beträgt 1,4 pC. und in dieser Fehlergrenze bewegen sich auch die Versuche Rigaud's unter einander. (Er fand zwischen 43,57 und 44,99 pC.)

Ich will nun zu zeigen versuchen, in welcher Weise sich die in ziemlicher Anzahl und von verschiedenen Chemikern vorliegenden Quercitrinanalysen der vorgeschlagenen Formel $C_{70}H_{36}O_{40}$ anpassen lassen, und daran die Resultate der Versuche reihen, die zuletzt mit diesem Körper vorgenommen wurden.

a) *Wasserhaltige Substanzen :*

(VII ist mit neuer Substanz unter der Luftpumpe getrocknet ausgeführt.)

0,2666 Grm. gaben 0,496 CO_2 und 0,123 HO.

	$C_{70}H_{36}O_{40}$ + 6 aq.	Bornträger *)		Stein **)			Rochleder u. Hlasiwetz †)	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	50,60	50,34	50,27	50,66	50,94	50,92	50,15	50,74
H	5,06	5,55	5,54	5,59	5,59	5,52	5,70	5,12.

---

*) Diese Annalen LIII, 385.

**) Programm der polyt. Schule in Dresden 1853; Chem. Centralbl. 1853, 193.

†) Wien. Acad. Ber. 1852, Januar.

Bolley's Analysen *) müssen sich nothwendig auf eine Substanz mit kleinerem Wassergehalt beziehen. In der That lassen sie sich mit der Formel $C_{70}H_{36}O_{40} + 2$ aq. vereinigen. Dieselben Zahlen fand ich für ein Präparat, welches mehrere Tage lang bei 100° getrocknet war.

I. 0,295 Grm. gaben 0,568 CO_2 und 0,134 HO.

	$C_{70}H_{36}O_{40} + 2$ aq.	Bolley (Mittel aus 5 Analysen)	I.
C	52,89	52,48	52,50
H	4,79	4,95	5,04.

b) *Wasserfreie Substanz :*

Der Formel $C_{70}H_{36}O_{40}$ nahezu entsprechende Zahlen liegen von Rigaud und Stein vor. Die Analyse IV ist mit Quercitrin ausgeführt, welches nahe bis zum Schmelzpunkte erhitzt war, nachdem es zuvor lange Zeit bei 100° erhalten worden.

* 0,301 Grm. Substanz gaben 0,5965 CO_2 und 0,1396 HO.

Bei I u. II ist die Temperatur des Trocknens nicht angegeben, III war aus Essigsäure krystallisirt :

		Rigaud		Stein	
	$C_{70}H_{36}O_{40}$	I.	II.	III.	IV.
C	54,12	53,47	53,66	53,69	54,05
H	4,64	4,91	5,22	4,90	5,15.

VII. Bezüglich der im Vorstehenden der Formel des Quercitrins zu Grunde gelegten Zuckermengen mufs ich jedoch einen Umstand hervorheben, welcher etwas Auffälliges hat und dessen nähere Deutung ich einer späteren Bestätigung anheimgebe.

Das zu meinen Versuchen dienende Quercitrin, über dessen Aechtheit und Reinheit gewifs nach allen Verhältnissen und Analysen kein Zweifel sein kann, welches ich zudem in Mengen zur Verfügung hatte, die eine mehrfache

*) Diese Annalen XXXVII, 101.

Wiederholung der Versuche erlaubten, enthielt nicht jene Quantität Zucker, wie sie Rigaud fand und wie ich sie einmal bei einem Präparat aus Capparis sp. auch erhalten hatte, sondern etwa um ein Drittel weniger. Die nach der Methode von Fehling ausgeführten Bestimmungen ergaben :

	Quercitrin			Zucker				
* I.	0,3223	Grm.	gaben	0,0947	Grm.	=	29,39	pC.
* II.	0,3195	„	„	0,0858	„	„	26,87	„
* III.	0,3371	„	„	0,0906	„	„	26,89	„
* IV.	0,2990	„	„	0,0812	„	„	27,18	„
V.	0,3460	„	„	0,0998	„	„	28,84	„
VI.	0,2714	„	„	0,0762	„	„	28,06	„

Auf die Formel des Quercetins ist das natürlich ohne Einflufs; allein die des Quercitrins müfste sich diesen Gehalten nach wesentlich verändern. Offenbar mufs sie niedriger werden. Sucht man sie mit den Analysen zu vereinbaren, so führen sie zu $C_{58}H_{30}O_{34}$. Man hat dann für die wasserfreien und wasserhaltigen Substanzen :

	$C_{58}H_{30}O_{34}$	Mittel aller Analysen (Rigaud, Stein, Pfaundler)
C	53,53	53,58
H	4,61	4,99

	$C_{58}H_{30}O_{34}$ + aq.	Mittel aller Analysen (Bolley, Hlasiwetz)
C	52,80	52,49
H	4,70	5,03

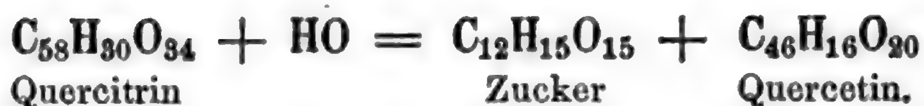
	$C_{58}H_{30}O_{34}$ + 4 aq.	Mittel aller Analysen (Bornträger, Stein, Rochleder, Hlasiwetz)
C	50,72	50,56
H	4,95	5,50.

Die Formel $C_{58}H_{30}O_{34}$ verlangt 27,6 pC. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$), gefunden ist im Mittel von 6 Versuchen 27,87 pC.

Nun hat Rigaud als Formel des Quercitrinzuckers $C_{12}H_{15}O_{15}$ gefunden *). Hieraus würde folgen :

---

*) Diese Annalen XC, 296.



$$C_{58}H_{30}O_{34} + HO = C_{12}H_{15}O_{15} + C_{46}H_{16}O_{20}$$

Quercitrin — Zucker — Quercetin.

Die nächste Erklärung, die man für diese so verschiedenen Zuckermengen zu geben versucht sein wird, ist gewiſs, daſs das Quercetin dem Einfluſs der Säuren nicht ganz widersteht und vielleicht von demselben ein Theil Phloroglucin freigemacht wird, welches, wie ich früher mitgetheilt habe, eine Kupferlösung so reducirt wie Traubenzucker. Allein directe Versuche bestätigten diese Vermuthung keineswegs. Ich habe Quercetin tagelang mit viel concentrirterer Säure gekocht, als zur Spaltung des Quercitrins nothwendig ist, und keine Reductionserscheinungen mit der neutralisirten Flüssigkeit erhalten können. Eben so wenig zeigten sich die Zuckermengen des Quercitrins wesentlich vermehrt, als es doppelt so lange, wie zuvor, mit verdünnter Säure im Sieden erhalten worden war. Selbst als Quercetin mit mäſsig starker Essigsäure übergossen, die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit einer Temperatur von 120^0 ausgesetzt wurde, war kaum eine Spur zersetzt worden. Nur hatte sich das, anfangs aus mikroscopischen, lichtgelben Krystallen bestehende Präparat in glänzende, dunklere, mit freiem Auge unterscheidbare Nadeln verwandelt, offenbar nur der Uebergang der wasserhaltigen in die wasserfreie Substanz.

Es scheint also wirklich, daſs es Quercitrine giebt, welche wechselnde Mengen Zucker enthalten — ?

Ich werde in dieser Ansicht bestärkt durch die folgende Mittheilung, die mir Prof. Rochleder über ein Präparat machte, das aus Kastanienblättern gewonnen war :

„In den Kastanienblättern habe ich vor 3 Jahren eine schön gelbe, in Körnern wie Mohnsamen, nur etwas kleiner krystallisirte Verbindung erhalten, die mit Sorgfalt von

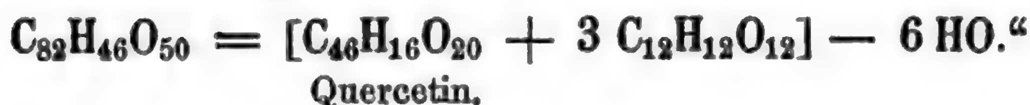
Kavalier analysirt wurde. Ich spaltete sie mit Salzsäure. Das Spaltungsproduct war Quercetin.

0,3882 Grm. Substanz gaben 384,9 CC. Flüssigkeit, von der 44 CC. 0,025 Grm. Zucker enthielten. Das ist 56,3 pC. Daraus ergab sich für die Verbindung, die ich Queräscitrin nannte, folgende Zusammensetzung :

	berechnet	Kawalier	
C_{82}	52,45	52,36	52,54
H_{46}	4,90	5,01	5,09
O_{50}	42,65	—	—

„Das gewonnene Quercetin enthielt :

	$C_{46}H_{16}O_{20} + 2$ aq.	Kawalier
C_{46}	58,72	58,66
H_{18}	3,83	3,93
O_{22}	37,45	—



$$C_{82}H_{46}O_{50} = [\underset{\text{Quercetin.}}{C_{46}H_{16}O_{20}} + 3\ C_{12}H_{12}O_{12}] - 6\ HO.\text{“}$$

Die Formel $C_{82}H_{46}O_{50}$ würde 57,5 pC. Zucker verlangen. Gefunden 56,3.

Damit hätten wir eine dritte Art Quercitrin, von gröfserem Zuckergehalt als die beiden andern.

Dafs ein solcher Fall vereinzelt stehen sollte, ist nicht wahrscheinlich; er erinnert an das Verhältnifs von Caïncin zu Saponin (Rochleder) und an die natürlichen Fette mit ihren wechselnden Gehalten an festen und flüssigen Fettsäuren; er zeigt auch neuerdings, wie die qualitativen und quantitativen Zuckerbestimmungen bei den Untersuchungen der Glucoside die gröfste Berücksichtigung verdienen.

VIII. Es ist demnach — hebt man aus der vorstehenden Untersuchung die wichtigsten Punkte kurz hervor — das Quercitrin ein dem Phloridzin in gewisser Hinsicht ähnlicher Körper. Es enthält zwei Zuckerarten wie dieses, Traubenzucker (oder den höchst ähnlichen Quercetinzucker)

und Phloroglucin; der dritte Bestandtheil ist wie beim Phloridzin eine, wenn gleich ohne Vergleich schwächere und unbeständigere Säure.

Das Phloroglucin gewinnt durch dieses Wiederauffinden etwas an Bedeutung, denn nachgerade findet es sich schon in wenigstens neun sehr verbreiteten Pflanzen; in einigen (Aepfel, Birnen, Pflaumen, Kirschbaum) als Phloridzin, in anderen (Färbereiche, Kapern, Raute, Gelbbeeren, Kastanien ....) als Quercitrin.

Die Säure des Quercitrins gehört wahrscheinlich mit der Ellagsäure in eine homologe Reihe, während sie sich von Aesculetin um — C_2 unterscheidet. Diese Säure als zweibasisch genommen, gestalten sich die Formeln des Quercitrins, Quercetins und eines intermediären Körpers (A) nach Analogie zusammengesetzter neutraler oder saurer Aether (oder Fette), in welchen die abscheidbaren Zuckerarten die Rolle der Alkohole übernommen haben.

Das Vorkommen und die Eigenschaften des Quercitrins und seiner Spaltungsproducte, namentlich der Quercetinsäure lassen ungezwungen noch einige pflanzenphysiologische Andeutungen für das Kapitel der Blüthen- und Blätterfarbstoffe zu, welche bei der Dürftigkeit unserer Kenntnisse in demselben vielleicht nicht fruchtlos hier einen Platz finden mögen.

Als Blüthenfarbstoff ist das Quercitrin nunmehr in einigen Fällen nachgewiesen (Ruta, Capparis, Aesculus hipp. ....). Die Blüthen von Ruta (Reseda) ... sind gelb, die der Kastanien weifs mit gelben Adern. Rochleder hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die gelben Mackel, welche die letzteren in gewissen Entwickelungsperioden erhalten, dem Quercitrin zuzuschreiben sein müssen *). — Die gelben

*) Wien. Acad. Ber. XXXIII.

Zeichnungen der Kastanienblüthen gehen aber, wie man weifs, später zum Theil in rothe über; eine Species von Kastanien ist sogar durch fast rosenrothe Blüthen ausgezeichnet, und es ist wohl nicht sehr gewagt, zu behaupten, dafs diese Färbung nur von der Quercetinsäure herrührt, die unter dem Einflufs von Alkalien und Sauerstoff dieselbe in ausgezeichnetster Weise liefert. (Dieselben Farbenübergänge von weifs in gelb und roth finden sich bekanntlich noch überaus häufig, so bei Bellis perennis, Narcissus, den Blüthen der Prunusarten u. v. a.)

Es wird also in bestimmten Wachsthumsphasen in Blüthen, in denen sich ein Körper wie Quercitrin oder Quercetin findet (und wahrscheinlich ist deren Verbreitung gröfser als man glaubt), sich derselbe ähnlich zersetzen können, wie man das künstlich thun kann, und es genügt dann eine Spur Quercetinsäure, um ein lebhaftes Gefärbtsein der Blüthen zu bewerkstelligen.

Ich habe durch einen Versuch gefunden, dafs 1 Milligrm. Quercetinsäure genügt, um eine Wassermenge von 10 Liter, die mit etwas Alkali versetzt war, noch deutlich und schön rosenroth zu färben.

Allein gerade Quercetin und Quercetinsäure können noch eine Reihe der mannigfaltigsten Farben hervorbringen. Quercetinlösungen werden durch äufserst kleine Mengen von Eisenoxydlösungen intensiv und schön *grün* gefärbt. Löst man ferner auf einem Uhrglase, das man auf eine weifse Fläche gesetzt hat, eine Spur Quercetinsäure in Wasser und bringt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen höchst verdünnter neutraler Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich prächtig *blau*. Sind die Lösungen concentrirter, so ist die Farbe dunkel, fast schwarzblau.

Nehmen wir nun für einen Augenblick an, eine Pflanze, die viele Spielarten zu geben im Stande ist, wie die

Hyacinthe, Dahlie, Tulpe u. s. w., die man in weifsen, gelben, rothen, blauen und violetten Varietäten ziehen kann, enthielte Quercitrin, so könnte man sehr einfach, welches auch die Geheimnisse der verschiedenen Zellenfunctionen sein mögen, alle diese Farben, selbst die grünen der Blätter mit einbegriffen, aus diesem einzigen Farbstoff ableiten, wenn man nur zugiebt, dafs Spaltungen dieses Körpers in der Pflanze möglich sind, und dafs irgend ein Alkali — vielleicht das Ammoniak der Luft und des Bodens — so wie der nie fehlende Eisengehalt des Pflanzensaftes dabei mitwirken können.

Es färbt dann :

Quercitrin oder Quercetin	gelb,
Quercitrin bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff . . .	braun,
„ „ „ „ Eisenoxyd	grün,
Quercetinsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd	blau,
„ „ „ „ Alkalien und Sauerstoff . .	roth,
Phloroglucin „ „ „ Eisenoxyd	violett.

Und endlich wäre die Combination von blau und roth, die aus der Quercetinsäure herzustellen ist, ebenfalls eine Quelle des Violett.

Ist an dieser Vermuthung etwas Wahres, dann kann man aber auch, da zu solchen Färbungen Spuren dieser Substanzen hinreichen, da ferner die Ursachen der Färbung Zersetzungsproducte solcher Körper mit allen ihren Uebergangsproducten wären, die vielleicht weit davon entfernt sind, in chemischer Beziehung als Species gelten zu können, schliefsen, wie zweifelhaft der Erfolg sein wird, wenn man solche Farbstoffe für die Untersuchung in genügender Menge und, was die Hauptsache ist, in einer chemisch genau bestimmbaren Form abscheiden wollte.

Man hat sich vielfach bemüht, den grünen Blätterfarbstoff zu isoliren und seine Natur zu erkennen. Trotz aller Versuche sind wir über denselben noch nicht aufgeklärt

worden. Wäre das Chlorophyll ein Körper mit allen Merkmalen einer chemischen Individualität, man hätte es gewifs schon rein erhalten. Das aber ist es wahrscheinlich nicht. Vermuthlich ist es eine aus einer farblosen oder schwach gefärbten Verbindung hervorgegangene (vielleicht durch Eisen) gefärbte Masse, die man erst aus dieser Verbindung auslösen müfste, um den ursprünglichen Farbstoff zu erhalten *).

Es ist bemerkenswerth, dafs unter den so zahlreichen näher gekannten organischen, namentlich krystallisirten Verbindungen keine einzige existirt, die intensiv grün gefärbt wäre und für sich einen grünen Farbstoff darstellte.

Aber die Möglichkeit einer ausgiebigen Färbung durch äufserst kleine Mengen von Substanz leuchtet ein, wenn man sich die Reaction von Substanzen, wie etwa Quercetin, Gallussäure, Aesculetin, Salicylsäure u. s. w. vergegenwärtigt.

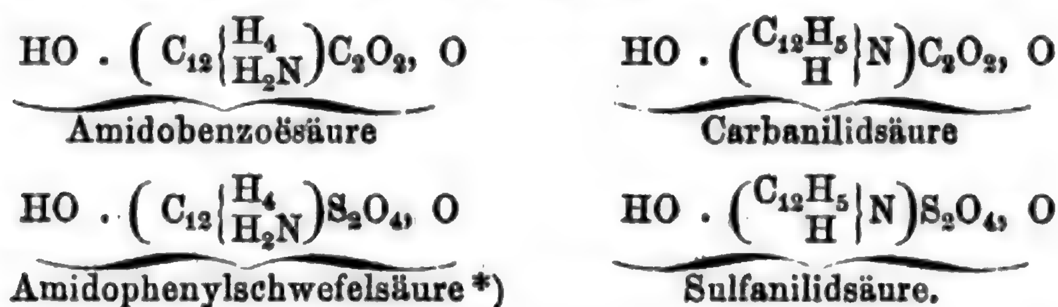
---

*) Es ist auch schon mehrfach von ungefärbten Chromogenen der Blätter die Rede gewesen (Clamor Marquart, Hope u. A.). Nach Verdeil ist das Chlorophyll eisenhaltig. Man erinnere sich auch der Entfärbungserscheinungen bei grünen und blauen Farbstoffen dieser Art (z. B. des Cyanins von Fremy und Cloëz), die reducirende Agentien (schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol u. s. w.) hervorbringen können, während die entfärbten Substanzen durch den Sauerstoff der Luft wieder gefärbt werden. Der Träger dieser Reaction wird wohl nur das Eisenoxyd sein. Man vergleiche auch die interessante Abhandlung von Jul. Sachs „über das Vorhandensein eines farblosen Chlorophyll-Chromogens in Pflanzentheilen, welche fähig sind grün zu werden.“ Centralblatt 1859, Nr. 10.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Sulfanilidsäure;

von *Rudolf Schmitt*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Marburg.

Nach Laurent (Compt. rend. XXXI, 537) wird die Nitrophenylschwefelsäure durch Behandlung mit Schwefelammonium in Sulfanilidsäure verwandelt. Kolbe dagegen ist der Ansicht, dafs die auf diese Weise aus der Nitrophenylschwefelsäure entstehende Säure mit der aus Anilin und Schwefelsäure hervorgehenden Sulfanilidsäure nur isomer, nicht aber identisch sei, und vermuthet, dafs zwischen beiden dasselbe Verhältnifs bestehe, wie zwischen der Amidobenzoësäure und der isomeren Carbanilidsäure:



$$\underbrace{HO \cdot \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,\ O}_{\text{Amidobenzoësäure}} \qquad \underbrace{HO \cdot \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)C_2O_2,\ O}_{\text{Carbanilidsäure}}$$

$$\underbrace{HO \cdot \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)S_2O_4,\ O}_{\text{Amidophenylschwefelsäure *)}} \qquad \underbrace{HO \cdot \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\right)S_2O_4,\ O}_{\text{Sulfanilidsäure.}}$$

Wie diese Formeln ausdrücken, sind die analog zusammengesetzten Amidobenzoësäure und Amidophenylschwefelsäure als Kohlensäure resp. Schwefelsäure zu betrachten, worin ein Sauerstoffatom durch ein Atom des amidirten Phenylradicals ersetzt ist, wo hingegen die Carbanilidsäure und Sulfanilidsäure dieses Sauerstoffatom durch Phenylamid substituirt enthalten.

Die Versuche, welche ich zunächst in der Absicht angestellt habe, um mich zu überzeugen, ob die Amidophenyl-

---

*) Aus Nitrophenylschwefelsäure durch Schwefelammonium entstandene Säure.

schwefelsäure und Sulfanilidsäure wirklich verschiedene Säuren sind, haben die Richtigkeit von Kolbe's Ansicht vollkommen bestätigt. — Ich habe hierbei noch folgende weitere Beobachtungen gemacht.

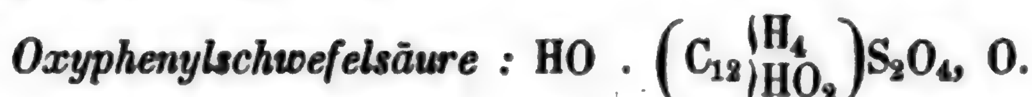
Leitet man in die heifs gesättigte wässerige Lösung von Sulfanilidsäure, die so weit wieder erkaltet ist, dafs die Säure eben anfängt auszukrystallisiren, einen raschen Strom von salpetriger Säure, so sieht man alsbald kleine nadelförmige Krystalle sich absetzen, die bei fortgesetztem Einleiten unter Entbindung von Stickgas und dunkler Färbung der Flüssigkeit wieder verschwinden. Jene Krystalle, welche keine Sulfanilidsäure sind, erhält man leicht in gröfserer Menge, wenn man in Alkohol, worin sich fein gepulverte Sulfanilidsäure suspendirt befindet, salpetrige Säure leitet. Man sieht dabei dieses Pulver sich in kleine Krystallnadeln verwandeln; bei hinlänglichem Einleiten geht diese Umwandlung vollkommen vor sich. Der abfiltrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand löst sich in Wasser von 60° C. vollkommen auf. Die klare, rasch abzukühlende Lösung läfst beim Erkalten und Verdunsten im Vacuum die neue Verbindung in kleinen Krystallen wieder fallen.

Diese in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether fast ganz unlösliche Substanz hat die Zusammensetzung : $C_{12}H_4N_2S_2O_6$. Sie kann als Phenylschwefelsäure betrachtet werden, welche im Phenyl 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Stickstoff substituirt enthält. Ich nenne sie

$$\textit{Diazophenylschwefelsäure} : HO . \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_4, O.$$

Salze dieser Säure haben nicht dargestellt werden können. Sie enthält die beiden Stickstoffatome sehr lose gebunden, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 80° C. unter Explosion. Auch beim Zerreiben der trockenen Verbindung wird sie unter Verpuffung zerstört. Wird ihre wässerige

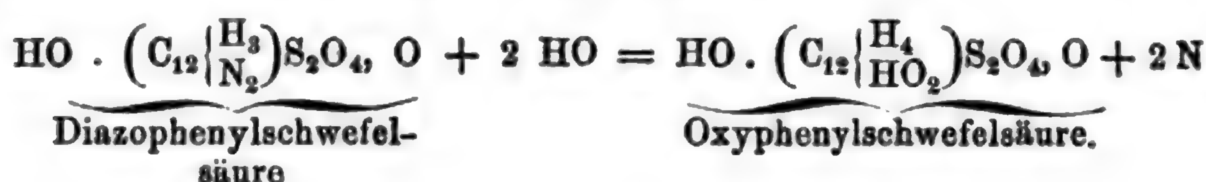
Lösung über 60° C. erhitzt, so erfolgt eine sehr lebhafte Gasentwickelung von reinem Stickstoff. Aller Stickstoff wird hierbei frei und die wässerige, nun stark sauer reagirende Flüssigkeit enthält dann



Oxyphenylschwefelsäure : $HO \cdot \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)S_2O_4, O.$

Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Silberoxyd und Verdampfen der abfiltrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure gewinnt man das oxyphenylschwefelsaure Silberoxyd : $AgO \cdot \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)S_2O_4, O$ in kleinen Nadeln krystallisirt. Alle bis jetzt untersuchte Salze der Oxyphenylschwefelsäure sind in Wasser löslich und meist krystallinisch. Ihre wässerigen Lösungen färben sich bei dem Erhitzen an der Luft leicht dunkel.

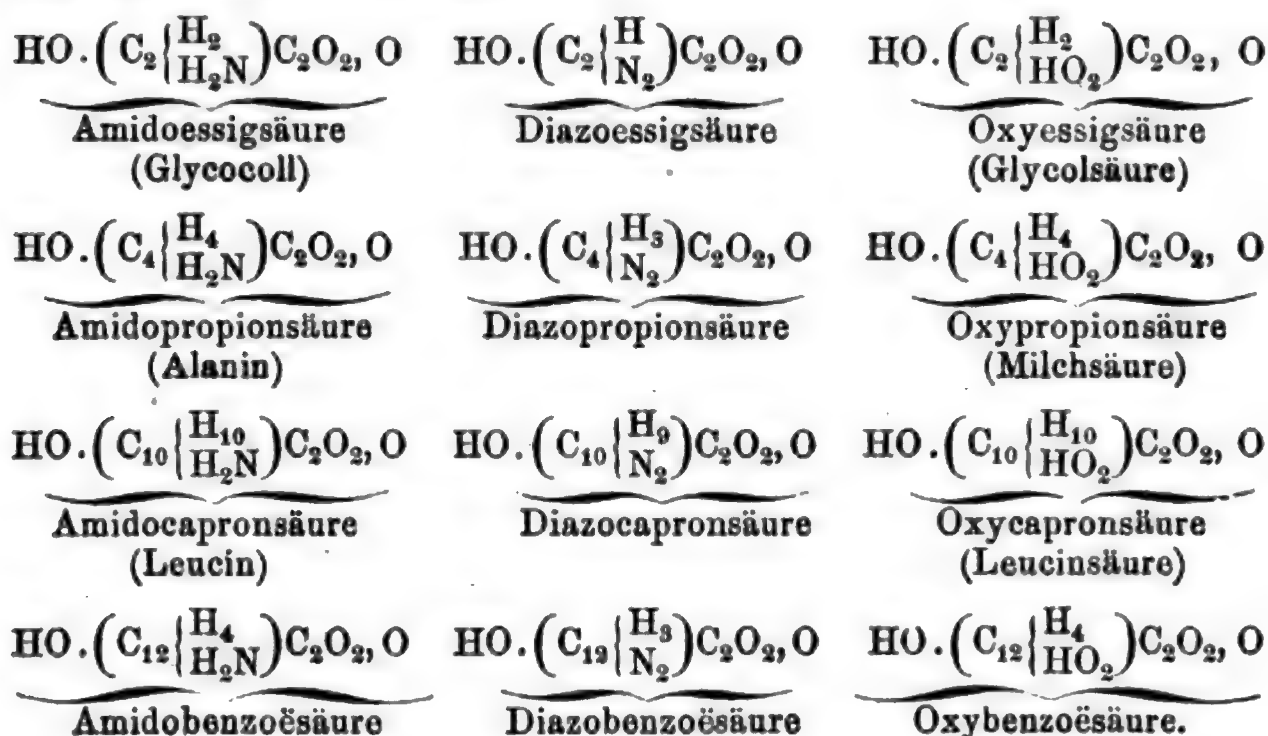
Die Bildung der Oxyphenylschwefelsäure geschieht durch Aufnahme der Elemente von 2 At. Wasser :



$$\underbrace{HO \cdot \left(C_{12}\begin{cases}H_3\\N_2\end{cases}\right)S_2O_4, O}_{\text{Diazophenylschwefelsäure}} + 2\,HO = \underbrace{HO \cdot \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)S_2O_4, O}_{\text{Oxyphenylschwefelsäure.}} + 2\,N$$

Wie oben bemerkt, geht die Bildung der Diazophenylschwefelsäure aus der Sulfanilidsäure auch in *wässeriger* Lösung vor sich, während Griefs (diese Annalen CVI, 123) die Erzeugung gleich constituirter Verbindungen aus den betreffenden Amidosäuren bis jetzt nur in *alkoholischer* Lösung gelang. Diese Thatsache im Verein mit der beobachteten vollständigen Umwandlung der Diazophenylschwefelsäure in Oxyphenylschwefelsäure führt zu der Vermuthung, dafs auch in anderen Fällen, wo wir amidirte Säuren durch salpetrige Säure in Oxysäuren überführen, Diazosäuren als intermediäre Verbindungen auftreten mögen, und dafs demnach die Oxysäuren nicht unmittelbar aus den Amidsäuren hervorgehen, wie man bis lange annahm, sondern dafs eben die Diazosäuren ihre

Bildung vermitteln. Zwischen der Amidoessigsäure (Glycocoll) und der Oxyessigsäure (Glycolsäure) wäre demnach als intermediäre Verbindung die Diazoessigsäure, zwischen dem Alanin und der Milchsäure die Diazopropionsäure als Zwischenglied anzunehmen.



Die Details meiner Untersuchung hoffe ich in Kurzem mittheilen zu können.

Marburg, den 1. August 1859.

Ueber die Einwirkung verschiedener Aetherarten auf Aether-Natron und über die Aethylkohlensäure;

von *F. Beilstein* *).

Durch die Versuche von Williamson ist es bekannt, dafs das Chloräthyl und Jodäthyl sich mit Aether-Natron

*) Compt. rend. XLVIII, 960. H = 1; Ɵ = 12; Ɵ = 16.

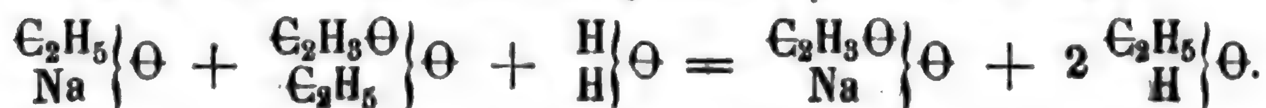
unter Bildung von Chlor- oder Jodnatrium und von gewöhnlichem Aether zersetzen. Als ich an der Stelle jener Aethylverbindungen die Aether organischer Säuren, z. B. essigsaures Aethyl, anwendete, sah ich eine Einwirkung eintreten, aber ohne dafs sich eine Spur gewöhnlichen Aethers bildete.

Setzt man essigsaures Aethyl zu einer Lösung von Aether-Natron, so entsteht sofort oder nach einigen Augenblicken ein weifser, oft etwas gelblicher, gelatinöser Niederschlag. Die Flüssigkeit filtrirt von demselben nur im Anfang ab, und um den Niederschlag trocken zu erhalten mufs man ihn zwischen Fliefspapier auspressen. Man erhält so zuletzt einen krystallinischen Körper, welcher die Zusammensetzung des essigsauren Natrons hat; er ergab 28,16 pC. Natrium, während sich für das essigsaure Natron 28,05 pC. Natrium berechnen. Diese Versuche ergaben immer dasselbe Resultat; der Natriumgehalt des Niederschlags schwankte zwischen 27,85 und 28,17 pC.

In der Vermuthung, es habe sich eine flüssige Verbindung gebildet, analysirte ich die filtrirte Flüssigkeit. Sie ergab die Zusammensetzung einer Mischung von essigsaurem Aethyl und Alkohol :

	Gefunden :	Alkohol :	Essigs. Aethyl :
Kohlenstoff	54,1	52,17	54,55
Wasserstoff	10,6	13,04	9,09.

Ich glaube hiernach, dafs bei dieser Einwirkung, bei welcher ich weder Gasentwickelung noch das Auftreten secundärer Producte wahrgenommen habe, einfach ein Zusammentreten der Molecule des essigsauren Aethyls und des Aether-Natrons stattfindet, unter Bildung einer Verbindung, die sehr wenig beständig ist, Wasser mit Begierde anzieht und sich zu Alkohol und essigsaurem Natron zersetzt :



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

In der Hoffnung, die hier vorausgesetzte Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, stellte ich sie in einem Kolben dar, welcher mit einem Kork verschlossen war, durch den zwei Röhren hindurchgingen. Ich verjagte den Ueberschufs von Alkohol und essigsaurem Aethyl, indem ich den Kolben im Wasserbad erhitzte und über die Oberfläche der Flüssigkeit einen Strom trockener Luft streichen liefs. Bei dieser Temperatur schmolz die Substanz, bei dem Erkalten wurde sie fest; sie war braun gefärbt. Sie enthielt 24,5 pC. Natrium, während eine Verbindung von der oben vorausgesetzten Zusammensetzung nur 14,74 pC. enthalten würde.

Setzt man Wasser zu der Verbindung, so tritt Erwärmung der Flüssigkeit ein. Es läfst sich dann viel Alkohol abdestilliren; der Rückstand reagirt stark alkalisch.

Als diese Versuche unter Anwendung von benzoësaurem Aethyl wiederholt wurden, ergab sich ein analoges Resultat. Setzt man benzoësaures Aethyl zu einer Lösung von Aether-Natron, so gesteht die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken zu einer gelben Masse. Zwischen Fliefspapier ausgeprefst ergab diese bei der Analyse 15,88 bis 16,74 pC. Natrium; das benzoësaure Natron enthält 15,97 pC. Natrium.

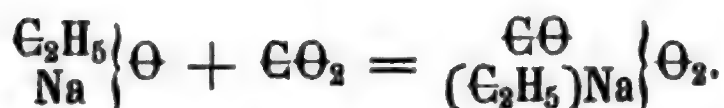
Setzt man oxalsaures Aethyl zu einer Lösung von Aether-Natron, so scheidet sich nach einigen Augenblicken ein gelber gelatinöser Niederschlag ab, welcher vermuthlich eine Verbindung jener beiden Körper ist; da ich indessen nicht hoffen durfte, die Verbindung zu isoliren, habe ich die Untersuchung dieser Einwirkung nicht weiter verfolgt.

Endlich habe ich diese Versuche auch noch unter Anwendung von salpetersaurem Aethyl angestellt. Hierbei bildete sich kein Niederschlag; aber beim Erhitzen beider Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad bräunt sich die Flüssigkeit, und nach 1 bis 2 Stunden scheidet sich ein Niederschlag aus. Bei dem Oeffnen der Röhre läfst sich

leicht die Anwesenheit von gewöhnlichem Aether erkennen. Der Niederschlag ist Nichts Anderes als salpetersaures Natron; er ergab 26,75 pC. Natrium und das salpetersaure Natron enthält 27,06 pC.

Es läfst sich aus dem, was hier mitgetheilt wurde, schliefsen, dafs nur die unorganischen Aetherarten, wie Chlor- oder Jodäthyl oder salpetersaures Aethyl, sich mit dem Aether-Natron zu gewöhnlichem Aether und Natriumsalz zersetzen, während die organischen Aetherarten sich mit dem Aether-Natron zu sehr wenig beständigen Verbindungen vereinigen. Aber diese Verbindungen zersetzen sich nicht beim Erhitzen zu gewöhnlichem Aether und Natronsalz. Ich habe nie auch nur eine Spur Aether wahrgenommen, wahrscheinlich weil bei der Temperatur, wo eine solche Zersetzung stattfinden würde, jene Verbindung bereits zerstört ist.

In der Hoffnung, Milchsäure zu erhalten, untersuchte ich die Einwirkung der Kohlensäure auf Aether-Natron, erhielt aber nur einen mit der Milchsäure isomeren Körper, die Aethylkohlensäure. Leitet man einen Strom trockenen Kohlensäuregases in eine Lösung von Aether-Natron, so scheidet sich sofort ein weifser Niederschlag aus, welcher äthylkohlensaures Natron ist. Er ergab 20,79 pC. Natrium; das äthylkohlensaure Natron enthält 20,54 pC. Der Vorgang ist also:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O + CO_2 = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)Na\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das äthylkohlensaure Kali wurde von Dumas und Peligot durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine Lösung von Kali in wasserfreiem Alkohol dargestellt; da sich hierbei aber zugleich viel kohlensaures und zweifach-kohlensaures Kali bilden, mufs das Product noch einigen Reini-

gungsverfahren unterworfen werden. Die Darstellungsweise des Natronsalzes, welche ich eben angegeben habe, empfiehlt sich dadurch, dafs sie sehr leicht und rasch auszuführen ist.

Ueber die Jodessigsäure;

von *W. H. Perkin* und *B. F. Duppa* *).

Die Resultate, welche wir bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf die Essigsäure erhielten, leiteten uns zu der Vermuthung, es möge sich Wasserstoff in der Essigsäure auch durch Jod ersetzen lassen. Alle unsere Versuche, diese Substitution direct zu bewirken, waren indessen fruchtlos, obgleich die Mischungen von Essigsäure und Jod Temperaturen, die von 100 bis 200° stiegen, ausgesetzt wurden. Eine Mischung von Essigsäure und Jod gab, in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, Jodwasserstoffgas und einen reichlichen Rückstand von Kohle. Wir versuchten auch, die Jodessigsäure durch Behandlung der Essigsäure mit Chlorjod darzustellen, aber auch ohne Erfolg.

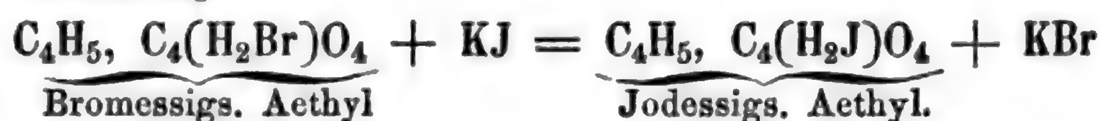
Endlich versuchten wir das uns vorgesteckte Ziel in der Art zu erreichen, dafs wir ein Jodmetall auf Chlor- oder Bromessigsäure oder auf eine Verbindung einer dieser Säuren einwirken liefsen; wir wählten dazu Jodkalium und bromessigsaures Aethyl.

Mischt man bromessigsaures Aethyl, welches mit dem dreifachen Volum Alkohol versetzt ist, mit feingepulvertem Jodkalium, so tritt sofort Einwirkung ein; die Flüssigkeit

*) Compt. rend. XLIX, 93.

wird gelblich und erwärmt sich merklich. Nach mehrstündigem Stehen des Gemenges im Dunkeln bei 40 bis 50° filtrirt man das Bromkalium ab und wascht dieses mehrmals mit kaltem Alkohol; das Filtrat sammt dem Alkohol, welcher zum Auswaschen diente, dampft man im Wasserbade ab, und behandelt zur Beseitigung der letzten Spuren Bromkalium den Rückstand mit Wasser.

Der hier stattfindende Vorgang erklärt sich leicht nach der Gleichung :



$$\underbrace{C_4H_5,\ C_4(H_2Br)O_4}_{\text{Bromessigs. Aethyl}} + KJ = \underbrace{C_4H_5,\ C_4(H_2J)O_4}_{\text{Jodessigs. Aethyl.}} + KBr$$

Zur Isolirung der Jodessigsäure liefsen wir die Aethylverbindung dieser Säure mit concentrirtem Barytwasser sieden, bis der Geruch der ersteren Verbindung nicht mehr bemerkbar war. Der überschüssige Baryt wurde dann mittelst eines Stromes von Kohlensäure ausgefällt, dann die Flüssigkeit filtrirt, und das Filtrat langsam im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Die Lösung des jodessigsauren Baryts wurde mittelst Schwefelsäure zersetzt, dann das Filtrat im leeren Raum über Schwefelsäure verdunsten gelassen.

Auf diese Art erhält man die Jodessigsäure krystallisirt, in Form farbloser rhombischer Tafeln. Sie ist nicht zerfliefslich. Sie schmilzt bei 82° und erstarrt bei 81°,5. Schon bei dieser Temperatur erleidet die Jodessigsäure erhebliche Veränderung und färbt sie sich roth durch eine kleine Menge frei gewordenen Jods. Bei stärkerem Erhitzen wird sie vollständig zersetzt. Wird sie in Lösung mit Silberoxyd gekocht, so tritt Zersetzung zu Jodsilber und Glycolsäure ein.

Die Zusammensetzung der Jodessigsäure ist $C_4H_3JO_4$. — Wir konnten nur wenige jodessigsaure Salze darstellen und die Umwandlungen der Säure untersuchen, da es Schwierigkeiten hat, die letztere in gröfseren Mengen zu bereiten.

Das Ammonium- und das Kaliumsalz sind sehr leicht

löslich, nicht zerfliefslich. — Das Baryumsalz ist krystallisirbar, ziemlich löslich in Wasser, und wird aus dieser Lösung durch Alkohol ausgefällt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_4H_2JBaO_4$. — Das Bleisalz krystallisirt in vierseitigen Prismen, läfst sich aber nur schwierig erhalten. In Lösung wird dieses Salz bei der Siedehitze sofort zu Jodblei und Glycolsäure. Als wir versuchten, jodessigsaures Blei in Lösung mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen, enthielt die Flüssigkeit zuletzt nur Jodwasserstoffsäure und Glycolsäure.

Das jodessigsaure Aethyl ist eine ölige Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser; sein Geruch ist noch heftiger reizend als der des bromessigsauren Aethyls. Wir haben es nicht analysirt, da es sehr grofse Schwierigkeiten hat, es im reinen Zustande zu erhalten. Bei Einwirkung von Licht zersetzt es sich leicht, unter Freiwerden von Jod. — Das jodessigsaure Amyl ist auch eine ölige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers. Es riecht, ähnlich wie das bromessigsaure Amyl, nach Birnen. Wie das letztere wirkt auch es heftig reizend auf die Augen ein.

Blei im Filtrirpapier;

von Prof. *Wilh. Wicke.*

Die Beobachtung eines Bleigehalts im Filtrirpapier wurde an einer der besseren weifsen Papiersorten, die in Laboratorien auch zu quantitativen Analysen benutzt werden, gemacht. Ich halte defshalb die Sache einer Publikation werth. Bei gerichtlich-chemischen Analysen wird man von jetzt an auch an diese Verunreinigung des Papiers zu denken und letzteres darauf zu prüfen haben. Mir wurde dadurch das

Papier zuerst verdächtig, dafs es sich durch schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeiten schwärzte. Es scheint auch nicht, dafs der von mir beobachtete Fall vereinzelt dasteht, da ich bereits Kunde erhalten habe, dafs auch an andere Orten bleihaltiges Filtrirpapier vorkam. Ob man bleihaltige Rohmaterialien für die Anfertigung des Papiers angewandt habe oder in den Fabriken vielleicht Apparate aus Blei in Gebrauch sind, weifs ich nicht. Untersuchte ich die Asche eines 4 Zoll im Durchmesser haltenden Filters, die zu dem Ende in Salpetersäure gelöst wurde, so erhielt ich schon durch Schwefelwasserstoff einen geringen Niederschlag von Schwefelblei. Allem Anschein nach ist das Metall als kohlensaures Salz in dem Papier enthalten. Bei einer genauen quantitativen Bestimmung, wozu ich einen halben Bogen des Papiers anwandte, erhielt ich 0,159 pC. Blei; auf kohlensaures Salz berechnet 0,205 pC. kohlensaures Bleioxyd.

Ueber die Darstellung von Chlorzink; nach *J. Persoz* *).

Erhitzt man ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente getrocknetes schwefelsaures Zink und Chlornatrium selbst bis zum Hellrothglühen, so geht doch kein Chlorzink über. Aber bei dem Erhitzen eines Gemenges gleicher Aequivalente schwefelsaures Zink und Chlorcalcium geht, nachdem alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, Chlorzink über. Waren im letzteren Falle die angewendeten Materialien eisenhaltig, so ist das zuerst destillirende Chlorzink braun gefärbt, das später destillirende aber rein weifs. Niemals indessen erhält man auf diese Weise die ganze Menge Chlorzink, die sich theoretisch erwarten liefse, sondern etwa $^1/_5$ bleibt im Rückstand bei dem sich bildenden schwefelsauren Kalk.

*) Im Auszug aus Institut 1859, 169.

Ausgegeben den 18. October 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen;

von *Gustav Tschermak.*

I*).

Die Auffindung eines allgemeinen Ausdruckes für die Abhängigkeit des relativen Volumens von der chemischen Constitution bei flüssigen Körpern ist bereits das Ziel mehrfacher Bestrebungen gewesen, ohne dafs man weiter als zur Erkenntnifs gewisser Regelmäfsigkeiten gelangt wäre. Diefs veranlafste mich, eine Untersuchung in dieser Richtung zu unternehmen, deren Methode und Resultate in dem Folgenden kurz angeführt werden sollen.

Da ich hierbei das sonst befolgte Verfahren verlassen habe, werde ich nicht in die Lage kommen, auf die theoretischen Betrachtungen und Einzelnresultate Anderer einzugehen. Was hingegen das zu benutzende Beobachtungsmaterial anlangt, kann nur mit der gröfsten Anerkennung auf die umfangreichen Arbeiten H. Kopp's hingewiesen werden,

*) Auszug aus den Sitzungsberichten der k. Academie zu Wien. Bd. XXXV, S. 18.

welche zur Zeit die Basis aller Forschungen ausmachen, die auf diesem Gebiete unternommen werden.

Ich habe in allen Fällen die sonst bei den Chemikern gebräuchlichen Bezeichnungen beibehalten und bemerke blofs, dafs der Ausdruck : „relatives Volum" stets das Volum der Gewichtseinheit oder den reciproken Werth des specifischen Gewichtes bezeichnet.

Es ist Erfahrungssache, dafs das relative Volum der Körper in jedem Zustande abhängig sei von der chemischen Constitution, der Temperatur und dem darauf wirkenden Drucke, wofern nicht andere, nur ausnahmsweise vorhandene Umstände mitwirken; dieses bezeichnet der Ausdruck :

$$V = \xi\,(p_1 t_1 b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Wird derselbe in die Form :

$$V = \varphi\,(p)\;\psi\,(p_1 t_1 b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gebracht, so drückt der eine Theil des zweiten Gliedes die Abhängigkeit des relativen Volumens von der chemischen Constitution, der andere den Ausdehnungscoëfficient für verschiedene Temperaturen (t) und verschiedenen Druck (b) aus.

Um nun später an das Volumgesetz der Gase anknüpfen zu können, mag hier Folgendes Erwähnung finden :

Für den gasförmigen Zustand chemischer Verbindungen ist bereits seit längerer Zeit die Art der Abhängigkeit des relativen Volumens von der chemischen Beschaffenheit bekannt, und es läfst sich diese Beziehung ausdrücken durch den Satz : die relativen Volumina gasförmiger Körper verhalten sich wie umgekehrt die Massen ihrer Molecule. Der entsprechende Ausdruck :

$$V' : V'' = M'' : M' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

setzt natürlicherweise voraus, dafs der Einflufs der Wärme und des Druckes eliminirt werde. Für diesen Fall, und nach Annahme des specifischen Gewichtes des Wasserstoffgases = 2 ergiebt sich :

$$V' = \frac{1}{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Für das jeweilige relative Volum gasförmiger Körper hingegen:

$$V = \frac{1}{M} \psi (p_1 t_1 b) \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Daraus ist ersichtlich, dafs das angeführte Gesetz auch genauen Beobachtungen nicht in aller Schärfe entsprechen könne, wofern die Volumina bei derselben Temperatur und demselben Drucke verglichen werden, weil, wie auch die Erfahrung gelehrt hat, in diesem Falle der Factor ψ $(p_1 t_1 b)$ nicht für alle Körper gleich wird; immerhin ist der Unterschied nicht so bedeutend, dafs das obige Gesetz dadurch verdeckt werden könnte.

Dieses Gesetz hat seit der Entdeckung desselben für die Chemie die gröfste Wichtigkeit erlangt, wenn es auch nicht sogleich in seiner wahren Form erkannt wurde; doch steht zu erwarten, dafs die früher gewöhnliche Annahme mehrerer verschiedener „Condensationen" binnen Kurzem allgemein aufgegeben sein werde.

Die Einsicht in das Verhältnifs zwischen Volum und chemischer Beschaffenheit bei flüssigen Körpern wird namentlich dadurch erschwert, dafs die Ausdehnung durch die Wärme bei flüssigen Körpern ungleichförmiger erfolgt, als bei den Gasen, und dafs die Zahlen für das specifische Gewicht innerhalb viel engerer Grenzen sich bewegen.

Bei Betrachtung der oben angeführten allgemeinen Beziehung (1) ist vor Allem zu bemerken, dafs auch hier unter p vorläufig nur eine Masse zu verstehen sei. Dabei mufs ich darauf hinweisen, was C. Gerhardt selbst wiederholt ausgesprochen hat: dafs es unrichtig sei, zu behaupten, die von dem Letzteren vorgeschlagenen chemischen Formeln drückten irgendwie die atomistische Constitution der Verbindungen aus und es sei demnach jeder Verbindung nur

Eine solche Formel beizulegen, oder, was dasselbe ist : die Ansicht zu vertheidigen, der Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff u. s. w. seien verschieden, besäfsen verschiedene Attraction, verschiedenes Volum u. s. w., je nachdem sie im „Radical" oder im „Typus" enthalten wären, oder : eine Verbindung würde ein anderes specifisches Gewicht besitzen, wenn sie nicht so zusammengesetzt wäre, wie es die Gliederung der Formel ausdrückt.

Wenn man in Erwägung zieht, dafs die irgend gebräuchliche Gliederung der chemischen Formel wohl gegenseitige Beziehungen der einzelnen Verbindungen — Beziehungen, die wir durch Betrachtung der chemischen Reactionen kennen lernen — in conventioneller Weise ausdrücken könne, und es eben defshalb erlaubt sei, für dieselbe Substanz die Formel auf mehrere verschiedene Arten zu construiren; dafs hingegen jede solche Gliederung nichts sagt, was einer weiteren Rechnung zu Grunde gelegt werden könnte; so wird es klar, dafs bei der folgenden Untersuchung nur die bezüglich der Zusammensetzung bekannten empirischen Zahlen zu berücksichtigen seien.

Es ist nunmehr die Einwirkung der Temperatur und des Druckes auf das Volum der Flüssigkeiten zu besprechen. Da das bezügliche Wirkungsgesetz noch unbekannt ist, so entsteht zuerst die Aufgabe, bei Vergleichung der Volumina die Gröfse ψ ($p_1$tb) zu eliminiren, was freilich nur versuchsweise erreicht werden kann.

Dafs die Vergleichung nicht für dieselbe Temperatur durchgeführt werden könne, ist auf den ersten Blick ersichtlich. In der letzten Zeit nun ist die Ansicht allgemein geworden, dafs die Vergleichung der Volumina bei Temperaturen gleicher Spannkraft der Dämpfe die Abhängigkeit des Volumens von der chemischen Constitution am besten erkennen lasse. Hiervon gehe ich nun aus dem Grunde ab, weil mir

jene Annahme nicht genügend gerechtfertigt erscheint und weil man auf jenem Wege zu keinem sicheren Resultate gelangt ist. Ich wähle daher einen anderen Fall, und werde die Volumina stets für Temperaturen vergleichen, die dem *gewöhnlichen* Schmelzpunkte oder Erstarrungspunkte möglichst nahe stehen, da in diesem Falle die Temperatur für den flüssigen Zustand das Minimum erreicht. Es ist diefs eine Annahme, die jederzeit wieder aufgegeben werden kann, welche jedoch bei der weiteren Untersuchung von vielem Nutzen sein wird.

Da nun alle später zu benutzenden Beobachtungsresultate für ungefähr denselben Druck gelten, so wird letztere Annahme lauten: dafs für b = constante und $t = t_\sigma$ (Schmelztemperatur) für alle flüssigen Verbindungen die Gröfse $\psi\ (p_1 t_1 b) = c$ sei, was voraussichtlich nur annähernd gelten wird.

Um nun die Vergleichung des Volumens flüssiger Körper mit deren Zusammensetzung mit Erfolg durchführen zu können, ist man darauf angewiesen, mit der Reihe $C_a H_b O_c$ zu beginnen, weil diese Verbindungen am meisten und besten beobachtet sind, und weil sie bei so geringer Anzahl von Elementen eine ungemeine grofse Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung darbieten. Hierbei gelangt man bald zu folgenden allgemeinen Regeln:

1) Bei den höher zusammengesetzten Körpern ist das specifische Gewicht im Verhältnifs zu deren Moleculargewicht stets geringer, als bei den einfacher zusammengesetzten; z. B.:

Ameisensäure	CH_2O_2	spec. Gew.	= 1,2227 b. 0°	Kopp.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	„ „	= 1,0801 b. 0°	Kopp.
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	„ „	= 0,8347 b. 70°	Kopp.

2) Je gröfser die Anzahl der Wasserstoffatome ist, desto geringer zeigt sich das specifische Gewicht; z. B.:

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	spec. Gew.	= 1,0838 b. 121°	Kopp.
Essigsaures Amyl	$C_7H_{14}O_2$	„ „	= 0,8837 b. 0°	Kopp.

3) Isomere und polymere Verbindungen haben nahezu gleiches specifisches Gewicht; z. B.:

Ameisens. Amyl	$C_6H_{12}O_2$	spec. Gew.	= 0,8945	b. 0°	Kopp.
Essigs. Butyl	$C_6H_{12}O_2$	„ „	= 0,9004	b. 0°	Wurtz.
Butters. Aethyl	$C_6H_{12}O_2$	„ „	= 0,9041	b. 0°	Kopp.
Valerians. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	„ „	= 0,9015	b. 0°	Kopp.
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	„ „	= 0,922	b. 26°	Chevreul.
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	„ „	= 0,8271	b. 17°	Bussy.
Laurins. Aethyl	$C_{14}H_{28}O_2$	„ „	= 0,86	b. 20°	Görgey.
Valeral	$C_5H_{10}O$	„ „	= 0,8224	b. 0°	Kopp.
Valerians. Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	„ „	= 0,8793	b. 0°	Kopp.

Dieselben Folgerungen ergeben sich bei Vergleichung der gechlorten, gebromten u. s. w. Substitutionsproducte untereinander.

Werden nun diese Thatsachen zusammengefafst, so folgt mit grofser Wahrscheinlichkeit daraus: dafs das relative Volum im geraden Verhältnifs zur Anzahl der Atome, im umgekehrten zu dem Moleculargewichte stehe, so dafs beim Schmelzpunkte nahezu

$$V = \frac{n}{m} c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wäre. Dieser Ausdruck bestätigt sich nun in der That bei allen flüssigen Körpern, sobald Temperatur und Beobachtungsfehler entsprechend berücksichtigt werden.

Diefs läfst sich auf folgende Art nachweisen:

Wenn das specifische Gewicht für den Schmelzpunkt mit s bezeichnet wird, so kann der Ausdruck (6) die Form

$$c = \frac{m}{ns} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

erhalten, welche dazu verwendbar ist, die Gültigkeit obiger Formel in bequemer Weise zu prüfen. Wenn nämlich die letztere dem hier herrschenden Gesetze entspricht, so mufs der aus den beobachteten Werthen von $m_1 n_1 s$ berechnete Werth von c sich innerhalb jener Grenzen bewegen, die ihm durch die Fehler der Beobachtung eingeräumt werden. Der

Fehler in m läfst sich zur Zeit kaum richtig beurtheilen, anderseits jedoch ist derselbe den bei den übrigen Gröfsen auftretenden Fehlern gegenüber so klein anzunehmen, dafs er ganz wohl unberücksichtigt bleiben kann.

Der Fehler in s ist zu sondern in den Beobachtungsfehler, ferner in jene Abweichung, welche entsteht, wenn Beobachtungen, die zu weit vom Schmelzpunkte angestellt sind, zur Rechnung benutzt werden. Das mögliche Maximum des Beobachtungsfehlers Δs, der nur zu oft eine bedeutende Höhe erreicht, habe ich zu $\pm$ 0,13 angenommen und die Gründe dafür in der Originalabhandlung angeführt. Das Maximum des Reductionsfehlers (D s) nahm ich zu 0,1 an.

Die Zahl n ist eine Summe, die durch die Atomzahl der einzelnen Radicale und deren Coëfficienten gebildet wird, und zwar ist nach den Beobachtungen — mit α die Anzahl der Atome der unzerlegten Radicale bezeichnet — für C = 12 $\alpha = 2$, für H = 1 $\alpha = 1$, für O = 16 $\alpha = 2$ anzunehmen, so dafs z. B. für Alkohol C_2H_6O, n = 12, für Buttersäure $C_4H_8O_2$, n = 20 u. s. w. gilt. Geht man nun mit Berücksichtigung des bisher Gesagten bei der Reihe $C_aH_bO_c$ in die Rechnung ein, so zeigt sich, dafs der obige Ausdruck durchgehends seine Bestätigung findet. Wird nun n wirklich als Anzahl der enthaltenen Atome aufgefafst, so würde Jeder, der die Zahlen C = 6, H = 1, O = 8 u. s. w. gebraucht und die unzerlegten Radicale für einfach hält, schliefsen, dafs für sämmtliche s. g. Elemente $\alpha = 1$ zu setzen sei. In diesem Falle jedoch wird der obige Ausdruck aufserhalb der Reihe $C_aH_bO_c$ gänzlich ungültig; wohl aber stimmt derselbe ebenso wie bei den letztgenannten Verbindungen mit der Beobachtung überein, sobald für α bei den einzelnen s. g. Elementen empirische Zahlen substituirt werden, wie z. B. für Cl = 35,5, $\alpha = 4{,}5$, für S = 32, $\alpha = 4$ u. s. w. Demnach führt die Auffassung von n als Anzahl der Atome

zu dem Schlusse : dafs die unzerlegten Radicale ebenfalls zusammengesetzte Körper seien, so dafs, wenn für H = 1 die Anzahl der enthaltenen Atome $\alpha = 1$ gesetzt wird, für O = 16 $\alpha = 2$, für Cl = 35,5 $\alpha = 4{,}5$ sei u. s. w.

Ich werde diese Auffassung weiterhin beibehalten, da diefs mehrfach von Vortheil ist und man zugleich den unrichtigen Vorstellungen entgeht, die aus der Deutung von α und n als Atomvolume und Molecularvolume entspringen.

Die Werthe von n müssen vorläufig als richtig betrachtet werden, da der hier vorkommende Fehler sich nicht weiter beurtheilen läfst.

Nach dem Vorigen ergiebt sich der theoretische Werth von c zu 4,5. Da nämlich das specifische Gewicht des Wassers bei 0° als Einheit angenommen wird, so berechnet sich nach (7) :

$$c = \frac{H_2O}{4s} = \frac{18}{4} = 4{,}5.$$

Für den Fehler in c folgt aus dem Vorerwähnten :

$$\pm \Delta c = \frac{Ds \mp \Delta s}{s - Ds \pm \Delta s}, \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

woraus sich nach den oben genannten Annahmen folgende Bedingungen ergeben :

Grenzwerthe für c : 3,98 . . . . 5,84.
Für zuverlässige Beobachtungen — nahe dem Schmelzpunkte c = 4,50 ungefähr
Für sämmtliche Beobachtungen — nahe dem Schmelzpunkte $c < 5{,}28$.
Für gute Beobachtungen — entfernt vom Schmelzpunkte $c > 4{,}5$, und ungefähr $c < 5{,}00$.

Diesen Bedingungen entsprechen die Beobachtungen in der That vollkommen. Dieses habe ich in der Originalabhandlung an etwa 200 Beispielen gezeigt, welche Verbindungen jeder Art einschliefsen. Dabei begann ich mit der Reihe $C_aH_bO_c$, und indem ich so verfuhr, dafs bei jeder weiteren Gruppe je ein anderes Radical in die Rechnung kam, war es

möglich, für jedes Radical die Zahl α zu bestimmen und dieselbe substituirend die Rechnung weiter zu führen. Dabei wurden nur ganz beiläufige Werthe für α erhalten, die ich hier nicht anführe. Jene Zahlen hingegen, welche später durch eine genauere Rechnung gewonnen wurden, mögen weiter unten ihren Platz finden.

Aus dem bisher Angeführten folgt nun für die Abhängigkeit von V und p der Satz: „Die relativen Volumina flüssiger Verbindungen verhalten sich wie umgekehrt die mittleren Massen der enthaltenen Atome"; wo der entsprechende Ausdruck:

$$V' : V'' = \frac{m''}{n''} : \frac{m'}{n'} \quad . \quad . \quad (9)$$

wiederum voraussetzt, dafs die Einwirkung der Wärme und des Druckes eliminirt werde. In diesem Falle ist:

$$V = \frac{nc}{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

Für das jeweilige relative Volum gilt der Ausdruck:

$$V = \frac{nc}{m} \psi (p_1 t_1 b) \quad . \quad . \quad . \quad (11).$$

Wenn nun in den Formeln (4) und (10) dieselbe Einheit, nämlich Volum und Gewicht des Wasserstoffes, angenommen wird, so zeigen die Ausdrücke:

$$V_g = \frac{1}{M} C \text{ und } V_f = \frac{N}{M} \qquad (12)$$

wo der erstere für gasförmige, der zweite für flüssige Verbindungen gilt und C den Condensationscoëfficienten des Wasserstoffgases bezeichnet, die einfache Beziehung zwischen dem Volumen desselben Körpers im gasförmigen und flüssigen Zustande.

Für das s. g. specifische Volum folgt:

$$V_m = \frac{m}{s_t} = nc \, \psi (p_1 t_1 b) \quad . \quad . \quad (13).$$

II.

Fortsetzung.*)

In dem Vorhergehenden wurde gezeigt, dafs die Abhängigkeit des relativen Volumens von der chemischen Constitution bei flüssigen Verbindungen durch einen einfachen Ausdruck dargestellt werden könne; derselbe (6) bezieht sich jedoch auf eine Temperatur, wo die Gröfse ψ $(p_1 t_1 b)$ bei allen flüssigen Verbindungen = 1 wird. Da nun bei der Construction jener allgemeinen Beziehung von der Annahme ausgegangen wurde, dafs jene Temperatur bei dem *gewöhnlichen* Schmelzpunkte eintrete, so ist vor Allem zu untersuchen, ob sich diese Annahme bestätigt.

Wenn man die bisher bekannten Beobachtungen der specifischen Gewichte, die für den Schmelzpunkt gelten, mit den Zahlen vergleicht, die sich aus (7) berechnen, so zeigt sich, dafs sie blofs annähernd übereinstimmen und oft Differenzen von 3 bis 4 pC. zeigen. Jene Annahme findet daher nicht ihre vollkommene Bestätigung, und es ist nunmehr zu untersuchen, bei welchen Temperaturen obiges Gesetz in aller Schärfe gelte, d. i. für welche Werthe von t_1 (b wiederum constant angenommen) ψ $(p_1 t_1 b)$ = 1 wird. Diese Werthe von t sollen in der Folge mit t_r bezeichnet werden. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf ^{0}C.

Um nun an diese Untersuchung gehen zu können, ist es zuerst nothwendig, einen mittleren Ausdehnungscoëfficienten zu ermitteln, der eine einfache Rechnung gestattet und von der Beobachtung nicht allzustark abweichende Resultate ergiebt. In der Originalabhandlung zeigte sich, dafs, wofern das absolute Volumen bei t_r gleich 1 gesetzt wird, der Ausdruck :

---

*) Auszug aus den Sitzungsberichten der kais. Academie Bd. XXXVI.

$$\varepsilon = 1 + 0,001\ \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

worin

$$T = t - t_r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Werthe liefert, die gegen die Beobachtung höchstens um 1 pC. abweichen, so lange nicht auf allzugrofse Temperaturdistanzen und nicht allzunahe dem Siedepunkte hin interpolirt wird.

Hiernach lassen sich mittelst der Formel:

$$V = \frac{nc}{m}\,\varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

die Werthe von t_r annähernd berechnen*). Aus den so erhaltenen Zahlen ergeben sich für eine Reihe von Verbindungen interessante Resultate, die ich hier blofs in Kürze anführen kann.

Ich habe vorläufig nur einige homologe Reihen aus der Gruppe $C_aH_bO_c$ in Betracht gezogen, weil für dieselben die meisten und besten Beobachtungen vorliegen, andererseits, weil die Werthe von n hier am sichersten bekannt sind.

Für die Reihe der fetten Säuren $C_aH_{2a}O_2$ findet man die folgenden Zahlen:

Ameisensäure	CH_2O_2	$t_r = -\ 50^0$	Schmelztemperatur	$t\sigma = +\ 1^0$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$t_r = -\ 30^0$	„	„ $= +\ 16^0$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	$t_r = -\ 10^0$	„	„ $= +$?
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	$t_r = +\ 8^0$	„	„ $= -$?
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	$t_r = +\ 20^0$	„	„ $= -$?
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	$t_r = +\ 29^0$	„	„ $= -$?
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	$t_r = +\ 42^0$	„	„ $= +\ 5^0$
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	$t_r = +\ 49^0$	„	„ $= +\ 18^0$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	$t_r = +\ 75^0$	„	„ $= +\ 69^0,2$

Hieraus ist ersichtlich, dafs, wofern die Molecularmassen als Abscissen, die Temperaturen als Ordinaten eines Coor-

*) Es kann nicht befremden, dafs für t_r öfters Werthe gefunden werden, die unterhalb des unter gewöhnlichen Umständen eintretenden Schmelzpunktes oder Erstarrungspunktes liegen, indem ja t_σ auch vom Drucke und anderen Einflüssen abhängig ist.

dinatensystems betrachtet werden, die Werthe von $t\sigma$ in eine discontinuirliche Curve zu liegen kommen, während die Curve für t_r gleichmäſsig zwischen den beiden Aesten der ersteren Curve hindurchgeht und bei höherem Moleculargewicht sich derselben anschlieſst. Aehnliche Curven für t_r ergeben sich bei den Alkoholen $C_aH_{2a+2}O$, den zusammengesetzten Aethern $C_aH_{2a}O_2$, den Aldehyden $C_aH_{2a}O$. Die Werthe von $t\sigma$ sind bei diesen Reihen immer erst für gröſsere Werthe von m bekannt, doch zeigt sich stets, daſs die Curve von t_r sich später der Curve von $t\sigma$ anschlieſst.

Da nun t_r stets in der Nähe des Schmelzpunktes, niemals aber bei hohen Temperaturen eintritt, so erklärt sich, daſs die frühere Annahme $t_r = t\sigma$ zum Ziele führen konnte, während die Annahme für den Siedepunkt für die Untersuchung sehr ungünstig gewesen wäre.

Es war nun vorauszusehen, daſs die Werthe von t_r sich als Functionen von $V = \frac{nc}{m}$, b, und einer Constanten, die für dieselbe homologe Reihe Geltung hat, darstellen lasse. Wenn demnach T die absolute Temperatur von 0° C. bezeichnet, so folgt für je eine solche Reihe :

$$t_r = F(V_1 A_1 b) - T \quad . \quad . \quad . \quad (16).$$

Nimmt man nun an, daſs die durch den stets gleichen Druck erzeugte Aenderung innerhalb derselben homologen Reihe immer dieselbe Gröſse erreiche, so führt der Versuch, $F(V_1 A)$ auf die einfachste Weise als Product aufzufassen, auf die einfache Form :

$$t_r = AV - B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wo die Constanten $A_1 B_1$ für dieselbe homologe Reihe dieselben bleiben. Die aus den Beobachtungen erhaltenen Werthe von t_r lassen sich sehr wohl in diese Form bringen, und es wurden so die folgenden Ausdrücke erhalten :

Für die Säuren	$C_aH_{2a}O_2$	$t_r = 340\ V - 340$	
„ „ zus. Aether	$C_aH_{2a}O_2$	$t_r = 600\ V - 680$	
„ „ Alkohole	$C_aH_{2a+2}O$	$t_r = 1120\ V - 1360$	
„ „ Aldehyde	$C_aH_{2a}O$	$t_r = 1130\ V - 1360$	(**18**).

Wenn hier $T = 260^0$ und $t_r + T = T_r$ gesetzt wird, so können diese Ausdrücke die folgende Form erhalten :

Für die Säuren	$T_r = 260\ (1{,}3\ V - 0{,}3)$
„ „ zus. Aether	$T_r = 260\ (2{,}3\ V - 1{,}6)$
„ „ Alkohole	$T_r = 260\ (4{,}3\ V - 4{,}23)$
„ „ Aldehyde	$T_r = 260\ (4{,}35\ V - 4{,}23)$

Aus der einfachen Beziehung, welche die Constanten untereinander zeigen, ist ersichtlich, dafs hier ein einfaches Gesetz herrsche, welches sich dann leicht wird ermitteln lassen, sobald für mehrere solche Reihen eine genügende Anzahl Beobachtungen vorliegen werden.

Um nun für die Richtigkeit der angeführten Folgerungen und allgemeinen Ausdrücke specielle Beweise anzuführen, lasse ich einige Zahlen folgen, die nach den obigen Angaben aus des Formel $s = \frac{m}{nc\varepsilon}$ berechnet und mit den beobachteten Werthen zusammengestellt sind. Dabei mufs ich erinnern, dafs alle berechneten Werthe von ε auf dem oben angenommenen Werthe des mittleren Ausdehnungscoëfficienten beruhen, daher von einer genauen Berechnung des specifischen Gewichtes noch nicht die Rede sein kann. Eben defshalb müssen bei den Anfangsgliedern der einzelnen Reihen (Ameisensäure, ameisensaures Methyl, Methylalkohol), wo t_r bei einer sehr niederen Temperatur eintritt, die Werthe von ε zu grofs, daher s zu klein ausfallen.

Säuren $C_aH_{2a}O_2$:		s ber.	s beob.			
Ameisensäure	CH_2O_2	1,1901 b. 0^0	1,2227 1,2498	b. 0^0	2 Beob.	$t_r = -75^0{,}9$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0746 b. 0^0	1,0747 1,0801	b. 0^0	6 Beob.	„ $= -34^0$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	1,0184 b. 0^0	1,0161	b. 0^0	Kopp	„ $= -9^0{,}2$
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9854 b. 0^0	0,9775 0,9906	b. 0^0	5 Beob.	„ $= +7^0{,}7$

Säuren $C_nH_{2n}O_2$:		s ber.		s beob.			
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9637	b. 0°	0,9490 / 0,9560	b. 0°	7 Beob.	$t_r = + 20°$
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	b. 26°	0,922	b. 26°	Chevreul	„ = + 29°,3
Oenanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9370	b. 0°	. . . . .			„ = + 36°,6
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	0,9084	b. 21°	0,905	b. 21°	Perrot	„ = + 42°,5
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	0,9015	b. 21°	0,903	b. 21°	Perrot	„ = + 47°,3
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	0,8904	b. 27°	. . . . .			„ = + 51°,4
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	0,8304	b. 69°,4	0,8347	b. 69°,2	Kopp	„ = + 69°,4

Zusammengesetzte Aether $C_nH_{2n}O_2$:

		s ber.		s beob.			
Ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	0,9740	b. 0°	0,9984	b. 0°	Kopp	$t_r = - 140°$
Ameisens. Aethyl	$C_3H_6O_2$	0,9376	b. 0°	0,9357 / 0,9447	b. 0°	4 Beob.	„ = − 96°,2
Essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	0,9170	b. 0°	0,9069 / 0,9105	b. 0°	4 Beob.	„ = − 66°,3
Butters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	0,9040	b. 0°	0,9091 / 0,9210	b. 0°	2 Beob.	„ = − 44°,7
Valerians. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	0,8953	b. 0°	0,8960 / 0,9015	b. 0°	2 Beob.	„ = − 28°,3
Valerians. Aethyl	$C_7H_{14}O_2$	0,8890	b. 0°	0,8824 / 0,8831	b. 0°	3 Beob.	„ = − 15°,4
Valerians. Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	0,8781	b. 0°	0,8793	b. 0°	Kopp	„ = + 10°,7

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$:

Methylalkohol	CH_4O	0,8081	b. 0°	0,8138 / 0,8207	b. 0°	7 Beob.	$t_r = - 100°$
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,8148	b. 0°	0,8056 / 0,8151	b. 0°	9 Beob.	„ = − 45°,4
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8083	b. 15°	. . . . .			= − 16°
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8090	b. 18°,5	0,8032	b. 18°,5	Wurtz	$t_r = + 2°,2$
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8268	b. 0°	0,8248 / 0,8297	b. 0°	7 Beob.	„ = + 14°,5

Aldehyde $C_nH_{2n}O$:

Acetylhydrür	C_2H_4O	0,8148	b. 0°	0,8009 / 0,813	b. 0°	3 Beob.	$t_r = - 100°$
Valerylhydrür	$C_5H_{10}O$	0,8231	b. 0°	0,8197 / 0,8411	b. 0°	3 Beob.	$t_r = - 55°,4$
Caprylhydrür	$C_8H_{16}O$	0,8193	b. 15°	0,818	b. 19°	Bouis	$t_r = - 5°,4$

Es erscheint nun noch von Interesse, die Beziehungen zu betrachten, die sich zwischen der Molecularmasse m, dem

Siedepunkte (bei mittlerem Barometerstand) t_s und der Temperatur t_r herausstellen.

Um bei der Annahme specieller Werthe von t_s, wo es angeht, einer Regel zu folgen, werde ich nach Kopp's Vorgange bei den homologen Reihen t_s als eine gradlinige Function von m betrachten, weil die entsprechende Curve nicht allzustark von einer Geraden abweicht und die Unsicherheit der Beobachtungen diefs fast überall zuläfst. Demnach ist für die drei ersten der vorerwähnten Reihen für Δ m $=$ $CH_2 = 14$, $\Delta t_s = 19^0$, bei den Aldehyden hingegen für Δ m $= 14$, $\Delta t_s = 26^0$ angenommen.

Wenn man nun die berechneten Werthe von t_s und t_r gegenüber den Zahlen für m genauer betrachtet, so zeigt es sich durchgehends, dafs innerhalb einer jeden Gruppe von Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, die Gröfse $t_s - t_r$ für gleiche Moleculargröfse nahezu dieselbe ist, woraus folgt, dafs, wenn $t_s - t_r = F$ (m) gesetzt wird, die in F (m) auftretenden Constanten nicht für dieselbe homologe Reihe, sondern für die ganze Gruppe ähnlicher Verbindungen dieselben seien.

Dabei theilen sich die Verbindungen der Zusammensetzung $C_aH_bO_c$ in zwei Hauptgruppen*):

1) In jene, die, wie man sich ausdrückt, noch durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten (Hydride).

2) In jene, welche keinen metallischen Wasserstoff enthalten (Anhydride).

Die erste Hauptgruppe sondert sich wieder in die einbasischen Säuren*), Alkohole, Aldehyde, während bei der zweiten keine fernere Sonderung eintritt.

---

*) Die Kohlenwasserstoffe und sauren Aether sind hier nicht in Betracht gezogen, über zweibasische Säuren sind fast gar keine Beobachtungen des specifischen Gewichtes vorhanden.

Dieser Satz läfst nun mehrere wichtige Folgerungen zu, namentlich aber weist er zugleich mit den früher angeführten empirischen Formeln (18) darauf hin, wie die absolute Constitution der chemischen Verbindungen durch mathematische Ausdrücke sich werde characterisiren lassen, ohne dafs eine Theorie über die Lagerung der Atome dazwischen käme. Ferner deutet der erstere auf den Zusammenhang zwischen der Spannkraft der Dämpfe und der Ausdehnung der entsprechenden Flüssigkeiten. Endlich ist dadurch eine Berechnung des specifischen Gewichtes für sehr viele Verbindungen der Zusammensetzung $C_aH_bO_c$ möglich gemacht, natürlich mit jener Näherung, welche die Anwendung des bisher angenommenen mittleren Ausdehnungscoëfficienten gestattet.

Die Rechnung ist leicht ausführbar, sobald m und t_s gegeben sind. Man entnimmt hierauf aus den obigen Angaben für die entsprechende homologe Reihe den Werth $t_s - t_r$ für dieselbe Moleculargröfse direct, oder gewinnt ihn durch Interpolation, und erhält so die Zahl für t_r, mit der man in die Formel $s = \frac{m}{nc\varepsilon}$ eingeht. Z. B.:

Für Benzoësäure ist $C_7H_6O_2 = 122$. Nun hat man für Capronsäure $C_6H_{12}O_2 = 116$ und $t_s - t_r = 198 - 29 = 169$, für Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2 = 130$ und $t_s - t_r = 213 - 37 = 176$; hiernach interpolirt man für $m = 122$ $t_s - t_r = 173$; endlich erhält man für Benzoësäure $t_r = 253 - 173 = 80^0$ und es berechnet sich das specifische Gewicht bei 121^0:

$$s = \frac{m}{nc\ 1{,}041} = 1{,}0851;$$ dagegen beobachtete Kopp $s = 1{,}0838$ bei 121^0.

Die Rechnung erfolgt offenbar schneller, wenn man sich die Curve für $t_s - t_r$ früher construirt, um die interpolirten Werthe sogleich daraus zu entnehmen. Es lassen sich dann, zur besseren Vertheilung der Fehler, die durch Annahme eines

mittleren Ausdehnungscoëfficienten entstehen, mittlere Curven construiren wie ich z. B. für die Anhydride die folgende anwendete, die nur wenig von der aus (18) sich ergebenden abweicht :

für $m = 80^0$	$t_s - t_r = 145^0$	für $m = 140^0$	$t_s - t_r = 160^0$
„ $m = 100^0$	„ „ „ $= 138^0$	„ $m = 160^0$	„ „ „ $= 183^0$
„ $m = 120^0$	„ „ „ $= 145^0$	„ $m = 180^0$	„ „ „ $= 210^0$

Wenn diese Berechnung auch in practischer Beziehung manchmal nützlich sein kann, so ist dem Ganzen weiter kein Werth beizulegen; das Wichtige des obenangeführten Satzes liegt nur darin, dafs derselbe zur Erkenntnifs der Art der Wärmefunction bezüglich des Volums Etwas beitragen wird. Als Bestätigungen für die Richtigkeit desselben mögen noch einige Zahlen angeführt werden, welche auf die soeben besprochene Art berechnet sind :

		s ber.		s beob.			
Benzoës. Methyl	$C_8H_8O_2$	1,1128	b. 0°	1,1026 1,116	b. 0°	2 Beob.	$t_s = 190^0$
Benzoës. Aethyl	$C_9H_{10}O_2$	1,0839	„ „	1,0620 1,0764	„ „	4 „	„ $= 209^0$
Benzoës. Amyl	$C_{12}H_{16}O_2$	1,0058	„ „	1,0039	„ „	Kopp	„ $= 260^0$
Kohlens. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	0,9907	„ „	0,9955 0,9998	„ „	2 Beob.	„ $= 126^0$
Oxals. Methyl	$C_4H_6O_4$	1,1550	„ 50°	1,1566	„ 50°	Kopp	„ $= 162^0$
Oxals. Aethyl	$C_6H_{10}O_4$	1,1035	„ 0°	1,0998 1,1016	„ 0°	3 Beob.	„ $= 186^0$
Phenyls. Methyl	C_7H_8O	0,9970	„ 15°	0,991	„ 15°	Cahours	„ $= 152^0$
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	0,7420	„ 0°	0,7341 0,7400	„ 0°	Beob.	„ $= 34^0$
Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	0,7980	„ „	0,7994	„ „	Wurtz	„ $= 180^0$
Butters. Anhydrid	$C_8H_{14}O_3$	0,9733	„ 12°	0,978	„ 12°,5	Gerhardt	„ $= 190^0$
Butyl-Butyron	$C_{11}H_{22}O$	0,8295	„ 20°	0,828	„ 20°	Limpricht	„ $= 222^0$
Benzalkohol	C_7H_8O	1,0752	„ 0°	1,0628	„ 0°	Kopp	„ $= 207^0$
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	0,9770	„ 20°	0,9669	„ 20°	Kopp	„ $= 236^0$

In dem Vorhergehenden sind meist nur Verbindungen der Zusammensetzung $C_aH_bO_c$ besprochen worden. Was nun über Verbindungen anderer Radicale zu bemerken ist, bleibt einem ferneren Aufsatze vorbehalten.

Einwirkung der Säuren auf Glycol;

von Dr. *Maxwell Simpson* *).

Das für die folgenden Versuche verwendete Glycol war nach dem vortrefflichen Verfahren von Dr. Atkinson **) dargestellt, welchem das Verdienst zukommt, zuerst essigsaures Kali an der Stelle von essigsaurem Silber für die Darstellung des Glycols angewendet zu haben. Er war indessen nicht der Erste, welcher es aus Bromäthylen bereitete; Wurtz hat es während der letzten zwei Jahre gewöhnlich aus der letztgenannten Verbindung dargestellt.

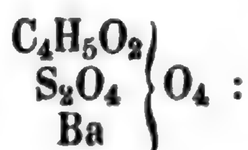
Die folgende geringfügige Abänderung in Dr. Atkinson's Verfahren wird man, namentlich wenn es sich um die Darstellung grofser Mengen von Glycol handelt, zweckmäfsig finden. Anstatt die zur Bildung von einfach-essigsaurem Glycol nöthigen Materialien in einem verschlossenen Gefäfse zu erhitzen, erhitzt man sie in einem grofsen Ballon, auf welchen ein Liebig'scher Kühlapparat so aufgesteckt ist, dafs das Verdampfende condensirt wird und in den Ballon zurückfliefst.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycol; sulfoglycolsaurer Baryt. — Schwefelsäure bildet mit Glycol eine saure

*) Proceedings of the London R. Soc. IX, 725.

**) Diese Annalen CIX, 232.

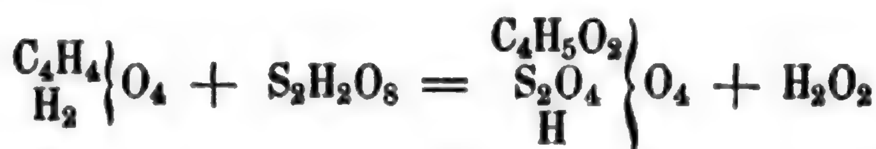
Aetherart, deren Barytsalz löslich ist. Diese Verbindung läfst sich leicht darstellen durch Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente Glycol und Schwefelsäure ($S_2H_2O_8$) auf 150°, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt, filtrirt und auf dem Wasserbad zu Syrupconsistenz eingedampft, bei dem Abkühlen eine weifse feste Masse, welche der in Rede stehende Körper ist. Diese Masse wurde zwischen Fliefspapier geprefst, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, mit der Formel :



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ S_2O_4 \\ Ba \end{matrix}\right\} O_4 :$$

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
C_4	24,0	11,45	10,71 *)	—	—	—
H_5	5,0	2,40	2,79	—	—	—
S_2O_6	80,0	38,15	—	38,09	—	—
BaO	76,5	36,51	—	—	36,50	36,10
O_3	24,0	11,49	—	—	—	—
	209,5	100,00.				

Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich in folgender Weise :



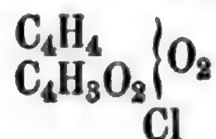
$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + S_2H_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_5O_2 \\ S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4 + H_2O_2$$

und bei dem Neutralisiren wird der basische Wasserstoff durch Baryum ersetzt. Ich schlage vor, dieses Salz sulfoglycolsauren Baryt zu nennen. Es ist in seiner Zusammensetzung dem von Pelouze erhaltenen sulfoglycerinsauren Baryt analog. Dieses Salz ist nicht leicht zum Krystallisiren

*) Bei dieser Analyse wurde chromsaures Blei angewendet.

zu bringen. Es ist fast unlöslich in Aether und in wasserfreiem Alkohol, aber leicht löslich in Wasser. Es ist etwas zerfliefslich. Einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird es etwas zersetzt. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Schwefelsäure schwefelsauren Baryt; Barytwasser bringt darin, mindestens in der Kälte, keinen Niederschlag hervor, aber bei dem Erhitzen tritt nach einiger Zeit Trübung durch die Bildung von schwefelsaurem Baryt ein.

Einwirkung von Salzsäure und Essigsäure auf Glycol; Glycol-Chloracetin. Eine Mischung äquivalenter Mengen Glycol und krystallisirbarer Essigsäure wurde in eine lange Glasröhre gebracht und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Röhre wurde dann zugeschmolzen und etwa 4 Stunden lang der Temperatur eines Wasserbades ausgesetzt. Als dann nach dem Oeffnen der Röhre Wasser zu dem Inhalt derselben gesetzt wurde, schied sich ein schweres Oel ab, welches zur Beseitigung von Essigsäure und unzersetzt gebliebenem Glycol mit Wasser gut gewaschen, dann mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Fast Alles ging zwischen 144 und 146° über. Zu verschiedenen Zeiten bei der Destillation übergegangene Portionen ergaben bei der Analyse folgende Zahlen, die zu der Formel :



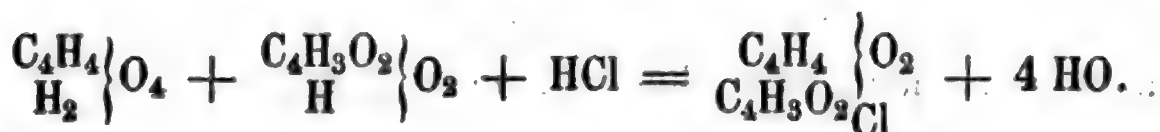
$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \\ Cl$$

führen.

	berechnet		gefunden		
C_8	48,0	39,18	38,96	38,98	—
H_7	7,0	5,71	6,05	5,99	—
O_4	32,0	26,14	—	—	—
Cl	35,5	28,97	—	—	27,48*)
	122,5	100,00.			

*) Bei dieser Chlorbestimmung fand etwas Verlust statt.

Ich schlage vor, diese Substanz als Glycol-Chloracetin zu bezeichnen. Sie ist die intermediäre Verbindung zwischen Chloräthylen und zweifach-essigsaurem Glycol. Ihre Bildung läfst sich erklären entsprechend der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + HCl = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} + 4\,HO.$$

Glycol-Chloracetin ist eine farblose Flüssigkeit von 1,1783 bei 0°. Es siedet bei 145° und destillirt ohne Zersetzung. Durch kaltes Wasser wird es nicht, wenigstens nicht erheblich, zersetzt; selbst siedendes Wasser zersetzt es nur schwierig. Mit Kali erhitzt giebt es Chlorkalium und essigsaures Kali; wahrscheinlich wird hierbei auch Glycoläther oder Glycol selbst gebildet, aber ich konnte in dieser Beziehung noch Nichts Bestimmtes feststellen. Das Glycol-Chloracetin ist isomer mit einer Verbindung, welche ich vor einiger Zeit*) durch Einwirkung von Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ auf gewöhnliches Aldehyd erhielt. Letztere Verbindung unterscheidet sich von dem Glycol-Chloracetin dadurch, dafs ihr Siedepunkt um etwa 23° niedriger liegt, und dafs sie sowohl durch Wasser als durch Kali viel leichter zersetzt wird. Auch die Producte, welche sich bei der Einwirkung von Kali auf die beiden isomeren Substanzen bilden, sind verschieden. Beide geben hierbei Chlorkalium und essigsaures Kali, aber der aus Aldehyd dargestellte Körper giebt aufserdem Aldehydharz, während das Glycol-Chloracetin kein Harz bildet. Das Chloracetin ist seitdem von Lorenzo in ähnlicher Weise, wie ich die ihm isomere Substanz dargestellt hatte, nämlich durch Behandlung von Glycol mit Chloracetyl,

---

*) Diese Annalen CIX, 156.

erhalten worden. Diese beiden Verbindungen sind Glieder von zwei merkwürdigen Reihen von isomeren Substanzen, die sich von dem Aethylen (ölbildenden Gas) und von dem Aethyliden (C_4H_4 ?) ableiten, welches man in dem aus Aldehyd entstehenden Chloräthyliden annehmen kann. Im Folgenden gebe ich eine Uebersicht dieser Substanzen :

	Aethyliden C_4H_4 ?	Aethylen C_4H_4	
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	$C_4H_4O_2$	Aethylenoxyd oder Glycoläther (Wurtz)
Chloräthyliden (Wurtz)	$C_4H_4Cl_2$	$C_4H_4Cl_2$	Chloräthylen
Geuther's Verbindung	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$	Zweifach-essigs. Glycol (Wurtz)
Aethyliden-Chloracetin (Simpson)	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	Glycol-Chloracetin (Simpson)
Wurtz' u. Frapolli's Verbindung	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	noch nicht entdeckt
Acetal (Döbereiner)	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$	Diäthylglycol (Wurtz).

Ich bin noch mit der Untersuchung der Einwirkung der Säuren auf Glycol beschäftigt und hoffe, bald weitere Mittheilungen machen zu können. Die hier angegebenen Versuche wurden in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

34. Ueber das Verhalten des trockenen Chlorwasserstoffs zu Hydrobenzamid;

von Dr. *Ekman* aus Stockholm.

Trockenes Salzsäuregas wird von Hydrobenzamid unter Wärmeentwickelung absorbirt, das Hydrobenzamid zerfliefst nach und nach und verwandelt sich in eine zähe, halbdurchscheinende, gelblichweifse Masse, die sich mit Wasser augenblicklich in Salmiak und Bittermandelöl zerlegt.

Es war hier zunächst zu untersuchen, ob sich das Chlorwasserstoffgas direct mit dem Hydrobenzamid vereinigt, wie dieses in der Regel bei den zum Ammoniaktypus gehörenden Verbindungen der Fall ist, oder ob Zersetzung eintritt, und endlich, wie viele Atome Salzsäure von einem Atom Hydrobenzamid gebunden werden. Ueber den letzten Punkt findet man eine Angabe von Wicke*), nach welcher sich 3 At. HCl mit 1 At. $C_{42}H_{18}N_2$ verbinden, während von Anderen (Müller) das Verhältnifs 2 At. HCl auf 1 At. $C_{42}H_{18}N_2$ gefunden wurde.

In einem Kugelrohr wurde über trockenes und gepulvertes Hydrobenzamid anhaltend trockenes Salzsäuregas geleitet, die nicht gebundene Salzsäure durch ein anderes Gas ausgetrieben und dann die Gewichtszunahme bestimmt. Wegen

---

*) Diese Annalen CII, 374.

der zähen Beschaffenheit der entstehenden Verbindung, wodurch leicht etwas unverändertes Hydrobenzamid umhüllt und vor Berührung mit der Salzsäure geschützt werden konnte, und welche auch der Entfernung des überschüssigen Salzsäuregases hinderlich war, wurden nur geringe Mengen des Hydrobenzamids zu jedem Versuch angewandt.

1. 0,0860 Grm. Hydrobenzamid wogen nach vierstündiger Behandlung mit Chlorwasserstoff und einstündigem Ueberleiten von Luft (durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet) 0,1159 Grm., nach zweitägigem Ueberleiten von Luft 0,0849 Grm. Es zeigte sich also bei der ersten Wägung eine Gewichtszunahme von 34,8 pC., bei der zweiten eine Abnahme des Gewichts von 1,3 pC. vom angewandten Hydrobenzamid. Der in Wasser gelöste Inhalt des Kugelrohrs gab mit Silberlösung noch einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber.

2. Bei diesem Versuch wurden 0,1061 Grm. Hydrobenzamid mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann nur so lange Luft darüber geleitet, bis diese beim Austritt aus dem Kugelrohr kaum noch sauer reagirte. Die Gewichtszunahme betrug 0,0281 Grm. = 26,7 pC. — Vor das Kugelrohr wurde darauf ein mit Wasser gefüllter Kugelapparat gelegt und wieder anhaltend trockene Luft durchgeleitet, bis das Gewicht sich kaum noch änderte; der Inhalt des Kugelrohrs betrug jetzt nur noch 0,0966 Grm., es hatte also eine Gewichtsabnahme des angewandten Hydrobenzamids um 8,9 pC. stattgefunden.

Der Inhalt des Kugelrohrs in Wasser gelöst und mit Silberlösung gefällt lieferte 0,1040 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0264 Grm. HCl. — Aus dem Filtrat vom Chlorsilber wurde nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers das Ammoniak mit Platinchlorid bestimmt und 0,2124 Grm. Platinsalmiak, der beim Glühen 0,0951 Grm. Platin

hinterliefs, erhalten; diese Menge Platin entspricht 0,0134 Grm. Stickstoff.

Aus dem Wasser des vorgelegten Kugelapparates fällte Silberlösung 0,0252 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0064 Grm. HCl.

Diese Analysen zeigen :

1. Aller Stickstoff ist im Kugelrohr geblieben, denn die angewandten 0,1061 Grm. Hydrobenzamid verlangen 0,0100 Grm. Stickstoff und gefunden wurden darin 0,0134 Grm. Stickstoff.

2. Die im Kugelrohr zurückgebliebene Salzsäure reicht gerade hin, um mit allem Stickstoff Salmiak zu bilden. Auf 0,0100 Stickstoff im Salmiak kommen 0,0260 Grm. Salzsäure, gefunden wurden 0,0264 Grm. Salzsäure.

3. Das Gewicht des Inhalts des Kugelrohrs, 0,0966, minus der darin enthaltenen Salzsäure, 0,0264, ist 0,0702, welches sich zum Gewicht des angewandten Hydrobenzamids, 0,1061, verhält wie 2 : 3. Es ist also von dem Hydrobenzamid bei Behandlung mit Salzsäure und atmosphärischer Luft ein *Drittel* verflüchtigt.

4. Das Gewicht der in dem Kugelrohr und dem Wasser des vorgelegten Kugelapparats gefundenen Salzsäure ist 0,0264 + 0,0064 = 0,0328 Grm. Die Gewichtszunahme bei der ersten Wägung des mit Salzsäure behandelten Hydrobenzamids betrug aber nur 0,0283 Grm., es müssen also damals schon 0,0045 Grm. der organischen Substanz sich verflüchtigt haben.

Es ergiebt sich hieraus, dafs bei der Behandlung des Hydrobenzamids mit Salzsäure und Luft eine Zersetzung eintritt, bei welcher sich stickstofffreie organische Substanzen verflüchtigen und eine Gleichung der Zersetzung dann aufgestellt werden kann, wenn eine vollständige Analyse des Rückstandes ausgeführt wird. — Um hierzu die nöthige

Menge Substanz zu gewinnen, wurden 0,791 Grm. Hydrobenzamid mit Salzsäure und darauf kurze Zeit mit Luft behandelt; das Gewicht betrug 1,1417 Grm. Nach mehrwöchentlichem Ueberleiten getrockneter Luft konnte jedoch das Gewicht nur auf 1,0443 Grm. heruntergebracht werden und der Versuch wurde defshalb unterbrochen.

3. Weil immerhin möglich war, dafs bei der beobachteten Zersetzung des Hydrobenzamids der Sauerstoff Einflufs haben konnte, machte ich noch einen Versuch mit Kohlensäure statt Luft. Der Salzsäureapparat war zuerst mit Chlorwasserstoff, die übrigen Theile des Apparats mit Kohlensäure vollständig gefüllt und nach Beendigung der Einwirkung trieb ich das Salzsäuregas mit trockener Kohlensäure aus. Durch eine Hebervorrichtung war das Einfliefsen der Säure in den Apparat zur Entwickelung der Kohlensäure regulirt, so dafs der Strom auch während der Nacht wirken konnte. Als nach wochenlangem Durchleiten die Gewichtsabnahme nur 1 Mgrm. per Tag betrug, wurde der Versuch unterbrochen. — Das Hydrobenzamid hatte gewogen 0,1632 Grm., bei der ersten Wägung, als die überschüssige Salzsäure durch kurzes Ueberleiten der Kohlensäure entfernt war, 0,2215 Grm., bei der letzten Wägung 0,1836 Grm.; die Gewichtszunahme war also 35,7 pC. und 12,5 pC. Der Rückstand in der Kugel gab in Wasser gelöst und mit Silber gefällt 0,1591 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0404 Grm. oder 24,7 pC. Salzsäure vom Gewicht des Hydrobenzamids. Im Rückstand ist also wieder genau so viel Salzsäure enthalten, als zur Bildung von Salmiak mit dem Stickstoff in der ganzen Menge des angewandten Hydrobenzamids — 0,1632 Grm. — erforderlich ist, aber auch bei diesem Versuch ist organische Substanz — 0,0200 Grm. — entwichen. — Der Umstand, dafs das Hydrobenzamid nicht dünn genug ausgebreitet werden konnte, erklärt die Langsamkeit der Gewichtsabnahme.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dafs das Hydrobenzamid sich bei Behandlung mit Salzsäure zerlegt, und zwar eine nicht flüchtige Atomgruppe entsteht, welche beide Atome Stickstoff und 2 At. Salzsäure zurückhält, während eine andere stickstofffreie Atomgruppe sich langsam verflüchtigt. Der nichtflüchtige Rückstand ist weifs, fest, wird von wasserfreiem Aether nicht verändert, von absolutem Alkohol unter Abscheidung von Salmiak gelöst.

Obgleich es wohl gelingen wird, über diese Vorgänge sich Licht zu verschaffen, so fehlt es mir doch jetzt an Zeit, diese langwierigen Versuche zu verfolgen.

Einwirkung der Wärme auf das mit Salzsäure gesättigte Hydrobenzamid.

20 bis 25 Grm. Hydrobenzamid wurden in einer tubulirten Retorte mit getrocknetem Chlorwasserstoff unter Abkühlung gesättigt und dann bei fortdauerndem Zuströmen des Gases im Oelbade langsam erhitzt. Bei 100^0 nimmt die Masse eine rothe Farbe an, bläht sich etwas auf und wird flüssiger; bei 160^0 geräth sie in's Aufwallen und stöfst Dämpfe aus, die sich im Retortenhalse zu einem gelblichen, leichtflüssigen Oel verdichten. Das Aufschäumen läfst bald nach, das Oel fährt jedoch fort, bei einer nach und nach erhöhten Temperatur langsam überzugehen, während in der Retortenwölbung ein weifses Sublimat bemerkbar wird. Als bei 230^0 nur sehr wenig Oel mehr überdestillirte, beendigte ich die Operation. Ich habe diesen Versuch, der bei der genannten Menge Hydrobenzamid $1^1/_2$ bis 2 Tage dauerte, dreimal wiederholt und immer genau dieselben Erscheinungen beobachtet.

A. *Das ölige Destillat.* — Dieses Oel enthielt noch mechanisch absorbirte Salzsäure, etwas färbende harzartige Substanz und feste krystallinische Producte. Letztere bestehen

theilweise aus dem oben erwähnten krystallinischen Sublimat, theilweise aber auch aus einem anderen Körper, der sich gewöhnlich beim Aufbewahren des rohen Oels in sechsseitigen klaren Tafeln abscheidet und bei Luftzutritt schnell weifs und undurchsichtig wird. Die Natur der Tafeln konnte der geringen Quantität wegen nicht ermittelt werden; aus dem reinen rectificirten Oel bilden sie sich unter keinerlei Umständen.

Um die Flüssigkeit von diesen Beimengungen zu befreien, wurde sie in eine kleine Retorte gebracht, bei 100° trockene Kohlensäure übergeleitet, bis alle Salzsäure ausgetrieben war, und darauf die Temperatur erhöht; bei 210° gerieth die Flüssigkeit in schwaches Kochen und destillirte schnell über. Es ist hierbei zu bemerken, dafs sie schon bei 100° anfing überzugehen und bei 170° schnell, ohne zu kochen, sich im Kohlensäurestrom verflüchtigte. Der bei 100° übergegangene Theil wurde in einem Proberöhrchen im Oelbade erhitzt und gerieth bei 210° in's Kochen, war also identisch mit dem zuletzt auftretenden Destillat. Weil die Flüssigkeit in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, unter ihrem Siedepunkt zu verdampfen, wurde dieser Umstand zu ihrer vollständigen Reinigung benutzt; das bei 210° überdestillirte Oel war nämlich immer gemengt mit der festen krystallinischen Substanz, die beim Erwärmen im Gasstrome auf nur 170° vollständig zurückblieb.

Die so gereinigte Flüssigkeit war farblos, roch schwach und angenehm, etwas nach Benzonitril, beim Erwärmen scharf und durchdringend und schien sich an der Luft nicht zu verändern. Ueber ihren Siedepunkt habe ich wegen der geringen Menge keine genauen Bestimmungen ausführen können.

0,3185 Grm. lieferten 0,8057 CO_2 und 0,1354 HO.
0,2545 „ „ mit Kalk geglüht 0,2476 AgCl.
0,4080 „ „ mit Natronkalk geglüht 0,0112 N.

0,3172 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,0091 N.

Die procentische Zusammensetzung ist also :

C	69,00	—
H	4,72	—
N	2,75	2,87
Cl	24,07	—
	100,54.	

Wollte man aus diesen Zahlen eine Formel berechnen, so würden auf 1 At. Stickstoff 58 At. Kohlenstoff und 3,4 At. Chlor kommen. Es wäre aber unwahrscheinlich, dafs eine Flüssigkeit mit so hohem Atomgewicht einen verhältnifsmäfsig so niedrigen Siedepunkt besäfse, und die Vermuthung lag nahe, sie als ein Gemisch einer stickstoffhaltigen Substanz mit einer chlorhaltigen anzusehen; der Stickstoff könnte als Benzonitril vorhanden sein, welches oft bei den Umsetzungen des Hydrobenzamids auftritt. Es berechnen sich dann (aus 2,81 pC. Stickstoff) 20,68 pC. Benzonitril, die 16,8 pC. C, 1,00 pC. H und 2,81 pC. N enthalten. Der rückständige Körper würde sein :

		Berechnet für $C_{28}H_{12}Cl_2$	$C_{14}H_7Cl$ (Chlortoluenyl)
C	65,24	66,90	66,40
H	4,63	4,78	5,55
Cl	30,12	28,30	28,07.

Es ist natürlich, dafs bei dieser Berechnung, wo eine so kleine Quantität Stickstoff zu Grunde liegt, sich kein scharfes Resultat erwarten läfst.

Die alkoholische Lösung giebt beim Erwärmen mit Silbersalz den Chlorgehalt wie es scheint vollständig ab. Ich habe auf diese Weise 19,5 pC. Cl gefunden, das Fehlende kann von Verdunstung während des Erwärmens herrühren. Mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung gekocht bildet sich ebenfalls Chlorsilber, obgleich langsam. Durch Kochen mit

weingeistigem Kali hoffte ich das Benzonitril in Ammoniak und Benzoësäure zu zerlegen und aus der chlorhaltigen Verbindung, vermuthlich Chlortoluenyl, Benzalkohol zu gewinnen.

Ich behandelte das Oel anhaltend bei 100° mit alkoholischer Kalilösung; das Uebergehende wurde mehrfach zurückgegossen, bis die Einwirkung beendigt schien. Beim Lösen der durch Erwärmen im Wasserbade von Alkohol befreiten Masse in Wasser schied sich ein Oel von eigenthümlichem, von dem des ursprünglichen Oels ganz verschiedenem Geruch ab, das in Wasser ziemlich löslich war, mit Kali aber wieder ausgefällt werden konnte. Es wurde mit Chlorcalcium entwässert und im Kohlensäurestrome destillirt, ging jedoch leider durch einen Zufall verloren.

Die alkalische Salzlösung gab mit Salzsäure übersättigt einen schuppig-krystallinischen Niederschlag, welcher Benzoësäure war; der überdestillirte Spiritus war stark ammoniakhaltig.

Eine geringe Menge des mit Kali behandelten Oeles, welche gerettet war, wurde vorsichtig in kalte Schwefelsalpetersäure getropft. Es entwickelten sich rothe Dämpfe, und nach einigen Stunden schieden sich kleine kurze Krystallnadeln aus, die nach dem Waschen sich in kohlensaurem Natron unter Aufbrausen lösten. Diese Säure gab nach dem Lösen in Ammoniak mit Silber einen weifsen Niederschlag; 0,0373 des Niederschlags bei 100° getrocknet lieferten 0,0192 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,7 pC. Silber; das nitrobenzoësaure Silber verlangt 39,4 pC. Silber.

Weil der Hauptbestandtheil der obigen Flüssigkeit der Untersuchung entzogen war, liefs sich die oben ausgesprochene Ansicht, dafs sie ein Gemenge von Benzonitril und Chlortoluenyl sei, nicht beweisen; die Entstehung der Nitrobenzoësäure bei Behandlung mit Schwefelsalpetersäure spricht jedenfalls zu Gunsten derselben.

B. *Der Retortenrückstand.* Nach dem Erkalten bildete dieser eine rothbraune harte amorphe Masse, die beim Kochen mit absolutem Alkohol langsam erweichte und sich zuletzt gröfstentheils auflöste.

1. Das *Ungelöste* besteht aus der schon vorhin erwähnten Verbindung, die theilweise in der Retortenwölbung sublimirte. Nachdem sie durch Auswaschen mit gewöhnlichem Spiritus von färbender Mutterlauge befreit war, wurde sie aus einem kochenden Gemisch von absolutem Weingeist und Aether umkrystallisirt. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist es vortheilhaft, die Mutterlauge nach dem Erkalten von den abgeschiedenen Krystallen abzugiefsen und wieder zur Lösung neuer Quantitäten anzuwenden; jeder auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird sogleich mit Alkohol gewaschen und zwischen Papier abgeprefst und nicht wieder mit der Mutterlauge in Berührung gebracht, weil er aus dieser schnell Farbstoff aufnimmt. Nach ein oder zwei Krystallisationen ist die Verbindung vollkommen rein.

Aus kochendem absolutem Alkohol, von welchem 100 Theile 0,35 Theile lösen, krystallisirt sie beim Erkalten in sehr dünnen kleinen Blättchen, die sich in der Flüssigkeit schwebend erhalten; 100 Theile absoluter Alkohol lösen bei 16° 0,07 Theile der Verbindung; aus kochendem Aether, von welchem 100 Theile 0,72 Theile lösen, krystallisirt sie in feinen Nadeln. — Beim Erhitzen gibt sie kein Wasser ab. Sie schmilzt bei 205°*), erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur langsam in feinen Nadeln, siedet bei 290° noch nicht, kommt aber in noch höherer Temperatur ins Kochen und condensirt sich in öligen, nachher strahlig erstarrenden Tropfen.

---

*) Die in dieser Abhandlung angeführten Temperaturangaben sind uncorrigirte.

1. 0,2073 Grm. Substanz lieferten 0,644 CO_2 u. 0,0958 HO.
2. 0,2677 „ „ „ 0,8286 „ „ 0,1255 „
3. 0,2783 „ „ „ beim Glühen mit Natronkalk 0,0253 N.
4. 0,1390 Grm. Substanz lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,0119 N.
5. 0,1674 Grm. Substanz lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,0142 N.

Aus diesen Analysen berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
C	84,72	84,42	—	—	—
H	5,13	5,21	—	—	—
N	—	—	9,09	8,57	8,51

Die Analyse 2 ist mit Substanz ausgeführt, die durch Sublimation im Kohlensäurestrom gereinigt war; zu den übrigen Analysen diente nur aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

Es ist schwer, aus den gefundenen Zahlen eine wahrscheinliche Formel zu berechnen. Am nächsten stimmt die empirische Zusammensetzung mit der des Lophins, mit welcher ich die Verbindung vorläufig isomerisch betrachte:

	Lophin $C_{42}H_{16}N_2$
C	85,14
H	5,40
N	9,46
	100,00.

Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften. Mit Salzsäure und Alkohol gekocht wird sie nicht verändert. Ein Decigrm. der Substanz mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt nahm eine rothgelbe Farbe an, die beim Ueberleiten von trockener Luft wieder verschwand; das Gewicht war unverändert geblieben. Auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung konnte keine Veränderung bemerkt werden.

Um eine Controle für die angenommene Formel zu erhalten, stellte ich die Nitroverbindung dar. Die Verbindung löste sich augenblicklich in der concentrirtesten Salpetersäure unter tief rother, später verschwindender Färbung auf.

Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die Nitroverbindung als gelbes Pulver abschied. Dieses ist in Aether leicht, in kaltem Alkohol schwer, in kochendem Alkohol leichter löslich. Aus kochendem Aetherweingeist schied es sich beim Erkalten in Flocken ab, die unter dem Mikroscop aus feinen Fäden zusammengesetzt erschienen; es wurde nochmals in kochendem Alkohol gelöst und der beim Erkalten abgesetzte Niederschlag abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Nitroverbindung bildet eine zusammenhängende, bröckliche Masse von gelblichweiſser Farbe, schmilzt bei 100° und erstarrt zu einer amorphen, gelben, spröden Masse, die beim Reiben stark electrisch wird. In höherer Temperatur zersetzt sie sich und verkohlt ohne zu verpuffen.

Beim Schmelzen verlor die Substanz 0,5 bis 0,6 pC. am Gewicht und wurde so vorbereitet analysirt.

1. 0,1542 Grm. lieferten 0,378 CO_2 und 0,055 HO.
2. 0,253 „ „ mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,03448 N.

	Berechnet	Gefunden
C_{42}	65,28	66,77
H_{14}	3,63	3,96
N_4	14,51	13,63
O_8	16,58	15,64
	100,00	100,00

Die der Analyse am nächsten kommende Formel ist $C_{46}H_{16}N_4O_8$, welche C = 66,9, H = 3,9 und N = 13,6 verlangt; ich gebe jedoch der Formel $C_{42}H_{14}(NO_4)_2N_2$ den Vorzug, weil sie dann als Nitroverbindung der Verbindung

$C_{42}H_{16}N_2$ erscheint und die Differenz der Analyse mit der Rechnung von einer geringen Beimengung dieser letzteren ($C_{42}H_{16}N_2$) herrühren kann.

2. *Die von der Verbindung $C_{42}H_{16}N_2$ abfiltrirte alkoholische Lösung* versetzt man mit warmem Wasser bis zur eintretenden Fällung und entfernt den Alkohol durch Destillation. Es sondert sich dabei zuerst ein Harz in schwarzen, geschmolzenen Klümpchen ab; nach dem Erkalten der an Alkohol armen Flüssigkeit erscheint ein gelblicher krystallinischer Niederschlag, der die Salzsäureverbindung einer Base ist; später fällt ein gelber, ölartiger Körper und nach einigen Tagen setzen sich weifsgelbe, sphärisch zusammengeballte, undeutlich krystallinische Massen ab. Die Mutterlauge ist jetzt fast farblos und enthält hauptsächlich nur die leichtlösliche Salzsäureverbindung einer anderen Base, die durch Abdampfen gewonnen wird.

A. *Die zuerst auftretende krystallinische Salzsäureverbindung,* durch Kochen mit etwas schwachem Weingeist von vielleicht mit abgesetztem öligem Körper gereinigt, wird in kochendem, mit wenig Salzsäure vermischtem Weingeist gelöst und die filtrirte noch warme Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt, welche das Salz beinahe vollständig in Form kleiner, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Nadeln abscheidet. Man reinigt es nöthigenfalls durch nochmaliges Umkrystallisiren, löst es dann in Alkohol, scheidet mit Ammoniak die freie Base ab und gewinnt diese endlich nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist vollkommen rein.

Die reine Base krystallisirt in feinen, locker zusammengehäuften, seideglänzenden Nadeln, die hie und da sternförmig gruppirt sind. Sie enthält kein Wasser. Mit Alkohol befeuchtet und auf die Thermometerkugel geklebt, schmilzt sie beim Erhitzen im Luftbade bei 270°, sublimirt schon in weit niedrigerer Temperatur und erstarrt beim Erkalten kry-

stallinisch. — 100 Theile absoluter Alkohol lösen bei 20° 0,86 Theile der Basis; 100 Theile kochender absoluter Alkohol lösen 2,75 Theile; 100 Theile wasserfreier Aether lösen bei 21° 0,32 Theile. Von Wasser wird die Basis nicht oder in sehr geringer Menge aufgenommen. Ihre alkoholische Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Mit Säuren geht sie krystallisirende Verbindungen ein und das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Goldchlorid und Platinchlorid Doppelsalze.

1. 0,1622 Grm. der reinen Basis lieferten 0,5022 CO_2 u. 0,0812 HO.
2. 0,2075 „ „ „ „ „ 0,6489 „ „ 0,1062 „
3. 0,1598 „ mit Natronkalk geglüht lieferten 0,0114 N.

Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$		Gefunden		
		1.	2.	3.
C	85,14	84,44	85,29	—
H	5,40	5,57	5,68	
N	9,46	—	—	7,13
	100,00			

Die salzsaure Verbindung ist in kaltem Alkohol leicht löslich, noch mehr in warmem; beim Kochen mit Wasser giebt sie Salzsäure ab und wird basisch. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt sie in kleinen weifsen weichen Körnern, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer nicht mit freier Säure vermischten alkoholischen Lösung habe ich gröfsere glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln bekommen, selten vereinzelte Nadeln.

Beim Erhitzen im Luftbade giebt dieses Salz Wasser und Salzsäure ab, schmilzt bei 145° bis 150° und erstarrt beim Erkalten amorph. Die beim Trocknen stattfindende Zersetzung zeigen folgende Analysen :

1. 0,0850 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Silberlösung gefällt 0,0345 Grm. Chlorsilber.

2. 0,5091 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Erhitzen auf 120°, bis das Gewicht constant blieb, 0,4850 Grm.

0,1924 Grm. dieser bei 120° getrockneten Substanz lieferten beim Fällen mit Silberlösung 0,0790 Grm. Chlorsilber.

3. 0,2060 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Trocknen bei 145°, wobei die Substanz zusammensinterte, 0,1902 Grm. und lieferten mit Silberlösung gefällt 0,714 Grm. Chlorsilber.

4. 0,3078 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Trocknen bei 145° 0,2870 Grm.

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für die Formel $C_{42}H_{16}N_2, HCl + 2HO$
Gefundener Chlorgehalt	10,05	10,15	9,28	—	—
Auf nicht getrocknete Substanz berechneter Chlorgehalt	10,05	9,68	8,56	—	10,13
Totalverlust b. Trocknen	—	4,73	7,67	6,76	4,88.

Es scheint mir hieraus zu folgen, dafs das Salz 2HO enthält, das bei 120° nicht vollständig entweicht; aber schon bei dieser Temperatur geht Salzsäure fort und bei 145° findet tiefer eingreifende Zersetzung statt. Die Elementaranalysen, welche mit bei 145° getrockneter Substanz ausgeführt wurden, sind sämmtlich unverwerthbar.

Wenn man die sehr viel überschüssige Salzsäure enthaltende alkoholische Lösung des Salzes schnell im Wasserbade verdampft bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols, so bekommt man ein aus feinen Schuppen bestehendes Salz, welches wasserfrei zu sein scheint.

Eine warme alkoholische Lösung der Salzsäureverbindung mit einer ebenfalls warmen Goldchloridlösung versetzt, scheidet beim Erkalten schöne goldgelbe, zusammengereihte flache

Nadeln aus. Sie sind in Alkohol, besonders in der Wärme, ziemlich löslich, weniger in Wasser.

1. 0,1918 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° bis 107° kein Wasser und hinterliefsen nach dem Glühen 0,0594 Grm. Gold.
2. 0,2064 Grm. lieferten 0,2938 Grm. Kohlensäure und 0,0463 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{18}N_2, HCl, AuCl_3$		Gefunden
C	39,62	38,82
H	2,67	2,49
N	—	—
Au	30,97	30,97
Cl	—	—

Platinchlorid bringt in der alkoholischen Lösung der Salzsäureverbindung ebenfalls einen Niederschlag hervor, welcher anfangs beinahe weifs ist, später gelb wird und aus kurzen Nadeln besteht. Er ist in Wasser und absolutem Alkohol schwer löslich, wird etwas mehr von verdünntem Alkohol aufgenommen, noch leichter von kochendem, mit vieler Salzsäure vermischtem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten als gelbes, körniges Krystallpulver abscheidet.

1. 0,5661 Grm. der umkrystallisirten Verbindung, bei 110° getrocknet, lieferten 0,1009 Grm. Platin.
2. 0,4881 Grm. der nicht umkrystallisirten Verbindung wogen nach dem Trocknen bei 115° 0,4457 Grm.

   0,1694 Grm. dieses bei 115° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0306 Grm. Platin.

   0,2405 Grm. derselben Substanz lieferten 0,4444 Grm. Kohlensäure (die Wasserbestimmung verunglückte).
3. Das Salz war bereitet durch Vermischen einer warmen Platinlösung mit der warmen Auflösung der Base in stark salzsäurehaltigem Weingeist.

0,3269 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Trocknen bei 120° 0,2987 Grm.

0,2068 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0189 Grm. Platin.

0,0811 Grm. derselben Substanz lieferten beim Glühen mit kohlensaurem Natron 0,0154 Grm. Platin und 0,0690 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$	Gefunden 1.	2.	3.	
C	50,15	—	50,40	—	—
H	3,38	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—
Pt	19,70	17,82	18,06	17,7	18,99
Cl	21,19	—	—	—	21,23.

$C_{42}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$ + 5 HO verlangen :

	berechnet	gefunden 2.	3.
Wasser	8,4	8,68	8,63.

Das entwässerte Salz nimmt das Wasser mit der gröfsten Begierde wieder auf.

Aus diesen Daten konnte man vermuthen, dafs die beschriebene Base Lophin sei. Zur sicheren Entscheidung stellte ich mit Lophin, welches früher von Dr. Göfsmann*) selbst dargestellt war, einige vergleichende Versuche an. Die Löslichkeitsverhältnisse (siehe Anhang), der Schmelzpunkt und das ganze übrige Verhalten der freien Base stimmten bei meinem und Göfsmann's Lophin vollkommen überein. Die Salzsäureverbindung verhielt sich bei beiden vollkommen ähnlich, die Göfsmann'sche schmolz bei 147° und verlor dabei 7,55 pC. am Gewicht. — Um so mehr mufs es auffallen,

*) Diese Annalen XCVII, 283.

dafs Göfsmann die Salzsäureverbindung in grofsen, durchsichtigen Nadeln erhalten hat, die 1 At. Wasser enthielten, und dafs er das Platinsalz als das am leichtesten lösliche Lophinsalz beschreibt; von einem Wassergehalt desselben erwähnt er Nichts. Dagegen zeigt die von Göfsmann dargestellte Verbindung von 4 Lophin + 3 Platinchlorid seiner Beschreibung nach viel Aehnlichkeit mit meinem Platindoppelsalz, er spricht aber nicht von darin vorkommendem Wasser. Der Umstand, dafs ich bei den drei ersten Platinbestimmungen, die mit gröfseren Mengen und sehr umsichtig ausgeführt wurden, constant beinahe 2 pC. Platin zu wenig erhielt, machen eine neue Untersuchung dieses Salzes wünschenswerth.

B. *Der gelbe ölartige Körper und die zuletzt sich absetzende, aus grofsen Krystallen bestehende Salzsäureverbindung.* — Man bekommt diese Körper mehr oder weniger mit einander vermischt; der ölförmige löst sich in kochendem Wasser und verdünntem Weingeist schneller und leichter, als der krystallisirte, setzt sich aber aus einer Lösung gewöhnlich zuerst ab. Diesen Umstand habe ich zur vorläufigen Trennung benutzt und dann die gelbe Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Weingeist gereinigt, so wie bei dem salzsauren Lophin beschrieben wurde. Ich bekam auf diese Weise nach Entfernung der zuerst ausgeschiedenen kleinen Mengen sehr gefärbten Salzes farblose, durchsichtige und glänzende kurze Blätter oder Nadeln. Wurden diese durch Erkalten einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung gewonnenen Krystalle in reinem Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schieden sich zuerst flache sechsseitige durchsichtige Krystalle aus, später feine weifse Nadeln. Eben so verhielt sich eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung.

Die Nadeln wurden mit etwas Alkohol von den sechsseitigen Krystallen abgespült und diese dann analysirt.

1. 0,3000 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Trocknen bei 110° 0,2998 Grm.

   0,1128 Grm. des so getrockneten Salzes lieferten beim Fällen mit Silberlösung 0,0492 Grm. Chlorsilber.

2. 0,0804 Grm. einer andern Bereitung verloren, zuletzt bei 145° getrocknet, 0,0037 Grm. und lieferten beim Fällen mit Silberlösung 0,0331 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$, HCl	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Chlor	10,68	10,79	10,64.

	Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$, HCl + 2 HO	Gefunden
Wasser	4,88	4,60.

Von einer andern Quantität wurde das Platinsalz dargestellt, das beim Vermischen der Lösungen als gelbes, nach dem Trocknen röthliches Krystallpulver niederfiel.

0,2218 Grm. wogen nach dem Trocknen bei 110° 0,2134 Grm. Nach dem Glühen mit kohlensaurem Natron wurden erhalten 0,0400 Grm. Platin und 0,1969 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$ + 2 HO	Gefunden
Chlor	20,46	21,95
Platin	19,02	18,02
Wasser	3,46	3,79.

Das getrocknete Salz war sehr hygroscopisch.

Von dem Rest der Salzsäureverbindung, sowohl der Nadeln als gröfseren Krystalle, wurde mit Ammoniak die Base gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt; sie war dem Lophin vollkommen ähnlich. Das zuerst und das zuletzt Auskrystallisirte wurde für sich zur Bestimmung des Schmelzpunkts benutzt; er war für beide 270 bis 272°. Die ver-

schiedenen geringen Mengen der Basen wurden vereinigt und analysirt.

0,1692 Grm. erlitten bei 110° keinen Gewichtsverlust und lieferten 0,5296 Grm. Kohlensäure und 0,0880 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{16}N_2$	Gefunden
C	85,14	85,36
H	5,40	5,77
N	9,60	—

Wurde aus der freien Base die Salzsäureverbindung wieder dargestellt, so schied sie sich wie bei dem Lophin in kleinen weifsen Warzen aus.

Die geringe mir zu Gebote stehende Menge gestattete keine weiteren Bestimmungen, und ich mufs die Frage unentschieden lassen, ob es verschiedene Modificationen des Lophins giebt, oder ob die beobachteten Verschiedenheiten der Salzsäureverbindungen von andern Umständen herrühren, z. B. von Einmengung anderer, in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlicher Basen.

Der gelbe ölartige Körper, dessen Menge im Ganzen nicht so unbedeutend ist, weil er allen Verbindungen als Verunreinigung anhängt, hatte nach längerem Stehen keine Krystalle mehr abgesondert. In Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und gekocht und darauf abgedampft, blieb er unverändert. Ich löste ihn wieder in absolutem Alkohol, setzte eine alkoholische Kalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, sättigte mit Kohlensäure, vermischte mit Aether und verdampfte die abgehobene ätherische Lösung; sie setzte Krystalle ab, die aus der Lösung in absolutem Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in kleinen Nadeln wieder anschossen. — Diese Base ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem und scheidet sich in sternförmig angeordneten, schief zugespitzten Nadeln daraus ab. Die Nadeln sind

solider, kürzer und schärfer ausgebildet, als beim Lophin, und besitzen einen stärkeren, nicht seideartigen Glanz. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch.

1. 0,0561 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,1727 CO_2 und 0,0355 HO.
2. 0,0644 Grm. bei 105° getrocknet lieferten 0,1991 CO_2 und 0,0392 HO.

Berechnet nach der Formel $C_{42}H_{20}N_2$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	84,00	83,96	84,32
H	6,66	7,03	6,76
N	9,34	—	—

Die beiden analysirten Substanzen waren bei verschiedenen Darstellungen gewonnen. — Der Schmelzpunkt war für beide derselbe, nämlich 200° beim Erhitzen in dünnen Glasröhren im Oelbade. Sie erstarrten wieder krystallinisch, verloren aber diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit auf 200° erhalten wurden; bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung ein (in eine feste und eine flüssige Substanz).

Diese Base ist also vom Lophin und, wie der Schmelzpunkt namentlich zeigt, auch vom Amarin verschieden. Um sie genauer zu untersuchen hatte ich kein Material, die Formel kann daher nur als eine vorläufige angesehen werden. Dafs sie als Verunreinigung in dem vorher beschriebenen Producte enthalten war, ist leicht möglich.

Der von dieser Base getrennte ölige Theil wurde nicht weiter untersucht. Ich will nur anführen, dafs er sich in Schwefel-Salpetersäure ohne Entwickelung rother Dämpfe löste und beim Verdünnen mit Wasser als chromgelbes Pulver niederfiel. Dieses gelbe Pulver, wahrscheinlich eine Nitroverbindung, wird von kochendem absolutem Alkohol etwas gelöst und scheidet sich beim Erkalten braungelb und krystallinisch ab; das Nichtgelöste schmilzt harzartig zusam-

men. Salzsäurehaltiger Weingeist scheint es leichter zu lösen.

C. *Die farblose, wässerige Mutterlauge.* — Die nach Abscheidung aller schon beschriebenen Verbindungen übrig bleibende Mutterlauge wird nach der Concentration im Wasserbade dickflüssig und sondert nach dem Erkalten eine Oelschicht ab, erstarrt aber zu einer krystallinischen Masse, wenn sie während des Erkaltens fleifsig umgerührt wird. Die Krystallmasse wird abgeprefst und in wenig warmem absolutem Alkohol gelöst, aus welchem die salzsaure Verbindung einer Basis herauskrystallisirt, die durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in warmem Wasser wie es scheint in allen Verhältnissen; von kaltem Wasser wird die einmal krystallisirte Verbindung jedoch ziemlich langsam aufgenommen. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in durchsichtigen, zusammengewachsenen Tafeln ab. — Diese Krystalle enthalten kein Wasser, schmelzen bei 220° und erstarren amorph. Bei stärkerem Erhitzen (aber noch unter 300°) zerfallen sie in eine farblose, nach Benzonitril riechende Flüssigkeit und eine krystallinische Substanz.

0,1720 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,1010 Grm. Chlorsilber.

0,3178 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,0337 Grm. Stickstoff.

0,1573 Grm. lieferten 0,3902 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{12}N_2$, HCl	Gefunden
C	68,71	67,65
H	5,32	5,35
N	11,45	10,60
Cl	14,52	14,54.

Platinchlorid bringt in der wässerigen Lösung des Salzes einen anfangs beinahe weifsen, bald zu einer harzigen oder käsigen orangegelben Masse zusammenballenden Niederschlag hervor, der sich nach und nach in Krystallnadeln umsetzt. Wird dieses Doppelsalz mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Wassermenge gekocht, so schmilzt es; die gesättigte warme Lösung setzt beim Erkalten das Salz zuerst in Oeltropfen, später in rothgelben, zuweilen sehr grofsen Nadeln ab. Von Alkohol wird es viel leichter aufgenommen.

0,3268 Grm. über Schwefelsäure getrocknet wogen nach dem Trocknen bei 107°, wobei die Masse schmolz, 0,3131 Grm.

0,3113 Grm. des bei 107° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0723 Grm. Platin.

Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{12}N_2$, HCl, $PtCl_2$		Gefunden
Platin	23,88	23,22.

Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{12}N_2$, HCl, $PtCl_2$, 2 HO		Gefunden
Wasser	4,16	4,19.

Weil die Zersetzung der salzsauren Basis in höherer Temperatur einfach zu sein schien, untersuchte ich diese Metamorphose genauer. Ich erhitzte die Hauptmenge des Salzes im Oelbade auf 300°. Die überdestillirte farblose Flüssigkeit, durch Rectification von krystallinischen Theilen gereinigt, enthielt sowohl Chlor als Stickstoff und war sehr wahrscheinlich ein Gemenge. Die Analyse führte zu keiner einfachen Formel. — Der Rückstand hatte sich theilweise gebräunt und das Meiste war sublimirt. Er war ein Gemenge zweier krystallinischer Körper, von welchen der eine schwer löslich in Alkohol war und daraus gut krystallisirte, der andere sich dagegen leicht löste. Die geringe Menge gestattete keine weitere Untersuchung.

Aus der noch übrigen geringen Menge der Salzsäureverbindung wurde die freie Basis durch Kochen mit Silberoxyd gewonnen. Sie blieb beim Verdunsten der Lösung als amorphe, chlorfreie Masse, die sich ziemlich leicht in warmem Wasser löste und beim Erkalten wieder ölig abschied; in Alkohol war sie leicht löslich, die Lösung reagirte stark alkalisch; in Aether war sie ziemlich löslich und sonderte sich beim Verdunsten ölig aus.

Beim Erhitzen des mit Chlorwasserstoff gesättigten Hydrobenzamids bilden sich also *Benzonitril*, eine *chlorhaltige Flüssigkeit von noch unbestimmter Zusammensetzung*, ein *indifferenter, mit Lophin isomerischer Stoff*, *salzsaures Lophin*, die *Salzsäureverbindungen zweier anderen Basen*, $C_{42}H_{20}N_2$ *(?) und* $C_{28}H_{12}N_2$, ein *öliger Körper von unbekannter Constitution nebst färbendem Harz.*

Einwirkung des Weingeistes auf das mit Salzsäure behandelte Hydrobenzamid.

Von wasserfreiem Aether wird die Verbindung des Hydrobenzamids mit Salzsäure nicht angegriffen, sie bleibt so zähe wie vorher, raucht an der Luft und zerlegt sich mit Wasser in Bittermandelöl und Salmiak; der Aether hinterläfst beim Verdunsten kaum einen Rückstand.

Absoluter (mit Natrium entwässerter) Alkohol zerlegt dagegen die Verbindung in Salmiak und ein oder mehrere flüssige Substanzen. Wird die vom Salmiak abfiltrirte alkoholische Lösung im Wasserbade vom Weingeist befreit und der Rückstand mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht die gröfste Menge zwischen 180 und 215° über. Dieses Destillat riecht sehr angenehm, enthält kein Chlor und keinen Stickstoff und besteht zum Theil aus Bittermandelöl; es giebt beim Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron Krystalle und setzt beim Stehen an der Luft

Benzoësäure ab. Die Benzoësäure wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

0,2230 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,1049 Silber.

Für das benzoës. Silber berechnen sich : Silber 47,16 pC.

Gefunden wurden : „ 47,04 „

Von dem Destillat wurden zwei Portionen analysirt, und zwar die zwischen 195 u. 205° und 205 u. 215° überdestillirenden Theile.

1. 0,1909 Grm. (Siedepunkt 195 bis 205°) lieferten 0,5186 CO_2 und 0,1307 HO.
2. 0,2039 Grm. (Siedepunkt 205 bis 215°) lieferten 0,5565 CO_2 und 0,1420 HO.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{22}H_{14}O_4$	$C_{22}H_{16}O_4$	1.	2.
C	74,7	73,3	74,09	74,43
H	7,7	8,8	7,78	7,74
O	17,6	17,9	—	—
	100,0	100,0.		

Obgleich die Analysen weit besser mit der ersten Formel übereinstimmen, halte ich doch die Substanz nach der zweiten zusammengesetzt und schreibe dem noch beigemengten Bittermandelöl die Abweichungen der Zahlen zu. Die Verbindung wäre dann der von C. Wicke entdeckte Aethyl-Benzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, wofür Geruch und Siedepunkt sprechen; die Bildung aus dem mit Salzsäure gesättigten Hydrobenzamid auf Zusatz von Weingeist erfolgte nach der Gleichung :

$$C_{42}H_{18}N_2,\ 2\,HCl + 6\,C_4H_6O_2 = 2\,NH_4Cl + 3\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4;$$

und das beigemengte Bittermandelöl rührt von einem Gehalt des Weingeistes an Wasser her, welches er trotz aller Sorgfalt aus der Luft wieder aufgenommen hatte.

Anhang. — Bei der Reinigung des Bittermandelöls habe ich die Beobachtung gemacht, dafs es mit Chlorcalcium eine feste Verbindung eingeht. Trägt man in trockenes Bittermandelöl fein gepulvertes Chlorcalcium, so erstarrt die Masse unter Wärmeentwickelung; fügt man nur wenig gepulvertes Chlorcalcium zum Bittermandelöl, so scheiden sich bald Krystalle aus, die sich leicht zersetzen.

Zwei Proben, die schnell geprefst und gewogen wurden, lieferten bei der Analyse :

0,1217 Grm. Substanz	0,0820 Grm. Gyps	=	19,8 pC. Calcium.
0,1644 „ „	0,1310 „ „	„	23,4 „ „

Diese Zahlen entsprechen etwa 2,5 bis 3,3 Moleculen Chlorcalcium auf 1 Molecul Bittermandelöl.

Um das Hydrobenzamid in sehr schönen Krystallen zu gewinnen, kann man das Bittermandelöl mit dem gleichen Volum Aether und mit concentrirtem wässerigem Ammoniak vermischen. Beim ruhigen Stehen geht die Bildung des Hydrobenzamids sehr langsam vor sich, die Krystalle werden aber gut ausgebildet; durch Schütteln wird die Bildung des Hydrobenzamids beschleunigt, doch sind die Krystalle dann natürlich kleiner.

Zur Bestimmung der Löslichkeit einiger Körper in kaltem und kochendem Alkohol und Aether wandte ich folgende Methoden an :

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wurden die warm gesättigten Flüssigkeiten 24 Stunden in mit Chlorcalciumröhren verschlossenen Gefäfsen stehen gelassen, häufig geschüttelt, dann rasch in ein bedecktes Gefäfs filtrirt, die Temperatur bestimmt, gewogen und verdunstet.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in kochendem Alkohol und Aether wurden die Lösungen in gewogene Kugeln gebracht. Ein mehrere Linien weites Glasrohr wurde in der

Mitte zu einer Kugel aufgeblasen und an beiden Seiten der Kugel so dünn ausgezogen, dafs es hier mit der Löthrohrflamme leicht abzuschmelzen war; es wurde dann gewogen, in die eine Mündung etwas Baumwolle gesteckt und mit diesem Ende in die kochende Flüssigkeit getaucht; durch Aufsaugen wurde jetzt die Kugel zu $^3/_4$ mit der Flüssigkeit gefüllt, wobei der Baumwollenstopfen verhinderte, dafs ungelöste Theile in die Kugel gelangten, darauf zuerst das obere und dann das untere Glasrohr an der verjüngten Stelle mit dem Löthrohr abgeschmolzen und die Kugel nebst den gereinigten Röhrenstücken wieder gewogen. Ich erhielt auf diese Weise das Gewicht der in der Kugel befindlichen Flüssigkeit, die nach dem Abbrechen der Spitzen in einen tarirten Tiegel gebracht und in diesem zugleich mit der entleerten Kugel im Wasserbade zur Trockne gebracht wurde; nachdem noch zuletzt der Tiegel mit trockenem Inhalt gewogen war, besafs ich alle Daten zur Berechnung der Löslichkeit der Substanz in der kochenden Flüssigkeit.

Löslichkeit des indifferenten Körpers $C_{42}H_{16}N_2$.

Es hatten gelöst :			es lösen also :	
1,7207 Grm. abs. Alkohol	*von 16°*	0,0012 Grm.;	100 Th. abs. Alkohol	0,07 Th.
1,9651 „ „ „	*b. Siedep.*	0,0064 „	„ „ „ „	0,33 „
1,6558 „ „ „	„ „	0,0061 „	„ „ „ „	0,37 „
1,9686 „ *kochender* Aether		0,0135 „	„ „ Aether	0,69 „
1,7571 „ „ „		0,0130 „	„ „ „	0,74 „

Löslichkeit des von mir dargestellten Lophins.

Es hatten gelöst :			es lösen also :	
2,3327 Grm. abs. Alkohol	*v. 21°*	0,0213 Grm.;	100 Th. abs. Alkohol	0,91 Thl.
2,0445 „ „ „	*von 19°*	0,0165 „	„ „ „ „	0,81 „
2,8177 „ „ „	*b. Siedep.*	0,0775 „	„ „ „ „	2,75 „
1,6619 „ Aether	*von 19°*	0,0044 „	„ „ Aether	0,26 „
10,4560 „ „	*von 21°*	0,0336 „	„ „ „	0,32 „

Löslichkeit des von Göfsmann dargestellten Lophins.

Es hatten gelöst :			es lösen also :	
1,9149 Grm. abs. Alkohol	*von 21°*	0,0161 Grm.;	100 Th. abs. Alkohol	0,84 Thl.
2,8182 „ „ „	*b. Siedep.*	0,0761 „	„ „ „ „	2,70 „
1,7008 „ Aether	*von 20°*	0,0054 „	„ „ Aether	0,32 „
3,4003 „ „	„ „	0,0114 „	„ „ „	0,33 „

Die vorliegende Untersuchung über die Einwirkung des Salzsäuregases auf Hydrobenzamid betrachte ich keineswegs als vollendet; mir war jedoch für meinen Aufenthalt in Göttingen zu kurze Zeit zugemessen, um die noch unbeantworteten Fragen durch neue Untersuchungen erledigen zu können.

Göttingen, 8. August 1859.

Analytische Methode zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien;

von *Th. Scheerer* *).

Den zahlreichen Methoden zur Trennung der Magnesia von den Alkalien kann ich die folgende Trennungsart hinzufügen, welche sich durch ihre genauen Resultate, wie durch ihre leichte und schnelle Ausführung empfiehlt. Man bestimmt die Gewichtssumme der Magnesia-, Kali- und Natronsalze, am besten als neutrale schwefelsaure Verbindungen, löst die geschmolzene Masse in wenig Wasser und bringt die Lösung in ein kleines tarirtes Becherglas. Nach dem Wägen der Lösung giefst man etwa die Hälfte derselben in ein anderes Becherglas und bestimmt das Gewicht des zurückgebliebenen Theiles. Dadurch hat man also die gesammte Solution — und somit die Summe der Salze — in zwei genau gewogene Theile getheilt. In dem einen Theil der Solution bestimmt man nun auf gewöhnliche Weise die Magnesia durch phosphorsaures Natron, und in dem anderen Theile das Kali als

*) Aus den Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1859, Nr. 16, 171.

Kaliumplatinchlorid. Letzteres kann geschehen, ohne dafs die Gegenwart der Magnesia dabei im mindesten hinderlich wirkt, wie folgender, von meinem Assistenten Dr. Rube angestellter Versuch zeigt. Es wurden 0,233 Grm. wasserfreie neutrale schwefelsaure Magnesia mit 0,128 Grm. neutralem schwefelsaurem Kali in Wasser gelöst und einer gewöhnlichen Kalibestimmung unterworfen. Die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchlorids betrug 0,358 Grm., entsprechend 0,0691 Grm. Kali, während nach der Berechnung 0,0692 Grm. Kali hätten gefunden werden sollen. Die Menge des Natrons wird, wie bei den betreffenden anderen Methoden, durch Subtraction der gefundenen Menge des Magnesia- und Kalisalzes von der Gesammtsumme der Salze berechnet. Besonders durch die verhältnifsmäfsige Kürze der Zeit, in welcher diese Bestimmungen der Magnesia und des Kali's, die gleichzeitig neben einander geschehen können, beendet sind, scheint mir diese Methode in vielen Fällen sehr praktisch zu sein.

Quantitative Bestimmung kleiner Titansäuremengen in Silicaten;

von *Demselben.*

Sehr viele Silicate enthalten kleine, bis zu 2 und 3 Procent steigende Mengen von Titansäure, welche bisher theils ganz übersehen, theils nicht richtig bestimmt wurden, weil es an einer genauen und bequemen Methode zur Abscheidung der Titansäure fehlte. Als eine solche kann ich, nach längerer Erfahrung, die folgende empfehlen. Bei der gewöhnlichen Aufschliefsung eines Silicates durch Säuren oder kohlensaures Natron, und nach Fällung der von der Kieselsäure abfiltrirten Solution durch Ammoniak, befindet sich der gröfste Theil der Titansäure in diesem Niederschlage, der kleinere bei der

Kieselsäure. Letztere wird auf bekannte Art mit Flufssäure und Schwefelsäure behandelt und der dabei erhaltene Rückstand mit jenem Niederschlage, den man zuvor geglüht hat, vereinigt. Die vereinigte Masse, in welcher, aufser Titansäure, hauptsächlich Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, etwas Kalkerde und Magnesia vorhanden sein können, wird mit einer zu ihrer Lösung hinreichenden Menge sauren schwefelsauren Kali's zusammengeschmolzen und die Temperatur hierbei allmälig so weit gesteigert, dafs die überschüssige Schwefelsäure gröfstentheils verraucht ist, was man nicht blofs an dem Aufhören eines starken Schwefelsäuredampfes, sondern auch an dem Eintreten eines dickflüssigen Zustandes der Masse gewahrt. Nach dem völligen Erkalten löst man die geschmolzene Masse in Wasser, wobei man, wenn die Operation gelang und keine Kieselsäure mehr vorhanden ist, eine vollkommen klare Lösung erhält. Durch diese Solution, die man vorher stark verdünnt, leitet man so lange Schwefelwasserstoff, bis dieselbe stark danach riecht, bis also alles Eisenoxyd in Oxydul umgewandelt ist. Der hierbei gefällte Schwefel kann in der Flüssigkeit bleiben. Dieselbe wird in einen Kolben gebracht, nach Befinden noch mehr verdünnt, und bei fortwährendem Hindurchleiten von Kohlensäuregas zum Kochen erhitzt und gegen eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Die Titansäure wird hierbei allmälig ausgefällt, während Thonerde, Eisenoxydul u. s. w. vollständig gelöst bleiben.

Rutil von Snarum aus Norwegen, auf diese Weise von Dr. Rube auf Titansäure analysirt, ergab bei einem Versuche 96,4, bei einem zweiten 96,5 pC. reine, eisenfreie Titansäure. In dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxyd liefs sich durch Löthrohrreaction nur eine sehr geringe Menge Titansäure nachweisen.

Kleinere Mittheilungen aus dem Labaratorium in Innsbruck *).

1. Acetylderivate der Phloretin- und Salicylsäure;

von Dr. *H. v. Gilm*.

Diese Verbindungen sind erhalten durch Erwärmen der Säuren mit Acetylchlorür **). Hierbei verflüssigen sich dieselben unter Salzsäureentwickelung, und wenn diese aufgehört hat und das überschüssige Chlorür verjagt ist, erstarrt die klare Lösung beim Erkalten krystallinisch. Die Producte sind in kaltem Wasser unlöslich. Die kochend bereiteten Lösungen trüben sich sogleich milchig und setzen blendendweifse lockere Krystallnadeln an. Man krystallisirt am besten aus sehr verdünntem Weingeist um.

Acetylirte Phloretinsäure erscheint in farblosen dünnen verfilzten langen glasglänzenden Prismen von saurer Reaction, kohlensaure Salze zersetzend, unter der Siedehitze des Wassers schmelzend, zum Theil sublimirbar, löslich in Aether, von Eisenchlorid nicht gefärbt.

I. 0,293 Grm. gaben 0,6767 CO_2 und 0,163 HO.

II. 0,2315 „ „ 0,5345 „ „ 0,128 „

$C_{18}(C_4H_3O_2, H_9)O_6$		berechnet	I.	II.
C_{22}	132	63,46	62,98	62,97
H_{12}	12	5,76	6,18	6,13
O_8	64	30,78	—	—
	208	100,00		

*) Die Arbeiten, denen die vorliegenden Notizen entnommen sind, mufsten unterbrochen werden; es möge mir aber vorbehalten sein, das Unfertige späterhin zu ergänzen. Hlasiwetz.

**) Diese Annalen CII, 165.

Die Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen rühren von einer Spur Wasser her, die der lufttrockenen Substanz noch anhing. In der That verlangt $5(C_{22}H_{12}O_8)$ + aq. 62,91 pC. C und 5,81 pC. H.

Nitroacetylphloretinsäure. Die acetylirte Phloretinsäure nitrirt sich leicht beim Auflösen derselben in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Um die Reaction nicht tiefer greifen zu lassen, wurde die klare warme Lösung sogleich mit Wasser versetzt, worauf sie sich trübte und in kurzer Zeit krystallisirte. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden prächtige goldglänzende breite Blätter erhalten.

0,345 Grm. gaben 0,5536 CO_2 und 0,1207 HO.
0,2663 „ „ 25,5 CC. Stickstoff bei 19° C. u. 26″18‴ Bar.

$C_{18}(C_4H_3O_2, (NO_4)_2, H_7)O_6$		berechnet	gefunden
C_{22}	132	44,29	43,76
H_{10}	10	3,35	3,88
N_2	28	9,39	10,22
O_{16}	128	42,97	—
	298	100,00	

Acetylirte Salicylsäure. Büschelförmig gruppirte feine Prismen, nur in siedendem Wasser völlig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, zeigt die Reaction der Salicylsäure mit Eisenchlorid, schmilzt leicht und entwickelt wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt den stechenden Geruch der Essigsäure.

I. 0,2440 Grm. gaben 0,5344 CO_2 und 0,104 HO.
II. 0,2721 „ „ 0,5975 „ „ 0,121 „

$C_{14}(C_4H_3O_2, H_5)O_6$		berechnet	I.	II.
C_{18}	108	60,00	59,72	59,88
H_8	8	4,44	4,73	4,94
O_8	64	35,56	—	—
	180	100,00		

Die acetylirte Salicylsäure ist isomer mit der Insolinsäure. Durch Auflösen dieses Körpers in warmer Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, Verdünnen und Krystallisirenlassen erhielt man eine nitrirte Säure, welche wiederholt umkrystallisirt Zahlen gab, die einer Verbindung von

$$\left.\begin{array}{l} C_{14}(C_4H_3O_2, [NO_4]_2, H_3)O_6 \\ C_{14}(C_4H_3O_2, NO_4, H_4)O_6 \end{array}\right\} \text{ entsprachen.}$$

(Berechnet ist : C 43,6; H 2,6; N 8,4
Gefunden wurde : C 43,7; H 2,8; N 8,0).

Es hat wie auch bei der nitrirten Acetylphloretinsäure Schwierigkeiten, Producte von gleicher Art, statt Gemischen mehrerer Nitrirungsstufen, zu erhalten.

Die Analyse der nitrirten Acetophloretinsäure zeigt, dafs sie auch eine kleine Menge einer höheren Nitroverbindung einschliefst.

Die den hier beschriebenen Acetylproducten entsprechenden Benzoylverbindungen wurden gleichfalls dargestellt. Sie sind krystallinisch, in Wasser ganz unlöslich, bei langem Kochen aber dadurch theilweise zersetzbar, in Weingeist sehr löslich, leicht schmelzbar, wobei Benzoësäure absublimirt.

---

2. Guajakharz.

Nach einer längeren Beschäftigung mit den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes versuchte ich, jene Substanzen des Harzes zu isoliren, aus denen die Zersetzungsproducte : Guajacol, Guajacen und Pyroguajacin müssen hervorgegangen sein*).

*) Ueber die zahlreichen älteren Untersuchungen des Guajakharzes, die den Gegenstand nur andeutungsweise erledigt haben, vgl. die sehr ausführliche, übersichtliche Zusammenstellung im Handwörterbuch der Chemie.

Vorläufig kann ich mittheilen, dafs ein sehr beträchtlicher Theil des Guajakharzes farblos und krystallisirt erhalten werden kann und dafs dieser Theil sich wie eine Säure verhält. Ich verfahre sie zu erhalten wie folgt : Ein Pfund Harz wird in so viel Alkohol gelöst, dafs die Lösung die Consistenz eines dünnen Syrups hat. Sie wird durch feines Linnen colirt, und dazu die sehr concentrirte noch warme Lösung von $^1/_2$ Pfund Aetzkali in Weingeist allmälig unter Umschütteln zugesetzt. Das Ganze bleibt in einer Flasche etwa 24 Stunden stehen. Der entstandene Brei wird dann in starke Leinwand geschlagen, und vorsichtig das Flüssige (zuletzt in einer Schraubenpresse) abgeprefst. Der feuchte Prefskuchen mit starkem Alkohol zerrührt wird auf einem Filter mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser nur mehr ganz schwach gefärbt abläuft. Vom Filter nochmals auf Leinwand gebracht und abgeprefst, wird dann die Masse fein zerrieben, mit Wasser angeschlämmt, und in einer Schale erhitzt, bis alles gleichförmig vertheilt ist, hierauf auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Salz kreideweifs ist und das Wasser farblos abläuft.

Dieses Kalisalz, in starkem Alkohol und Wasser gleich schwerlöslich, erhält man krystallinisch, wenn man es in grofsen Mengen verdünnten Alkohols in der Siedehitze löst. Die durch ein warm gehaltenes Filter ablaufende Lösung scheidet gleich nach dem Abkühlen krystallinische Flocken aus. Bei sehr langsamem Erkalten bilden sich gröfsere Krystalle, die getrocknet ein perlglänzendes Aussehen haben. Zweimaliges Umkrystallisiren liefert es blendend weifs. Aus einer Auflösung dieses Salzes in kalihaltigem heifsem Wasser scheide ich mit Salzsäure das Harz ab. Es erscheint unmittelbar nach der Zersetzung schwach rehfarbig, weich und klebend, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt nach

und nach vollständig. Die Krystalle erscheinen als schuppige, zu Gruppen oder Warzen vereinigte Anhäufungen, haben Perlglanz und riechen schwach aber höchst angenehm nach Vanille.

Sie lösen sich in Aether, warmer Essigsäure und verdünnter Kalilauge, sind aber unlöslich in, selbst erwärmter, Ammoniakflüssigkeit. Schwefelsäure löst sie mit Purpurfarbe. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive schön grüne Färbung. Acetylchlorid giebt ein Substitutionsproduct, welches aus Alkohol körnig krystallisirt.

Hervorzuheben ist, dafs mit diesem seiner Menge nach bedeutenden Bestandtheil des Guajakharzes die bekannte blaue Reaction der Guajaktinctur mit oxydirenden Substanzen nicht erhalten wird.

Durch Vermischen einer Lösung des krystallisirten Harzes mit weingeistiger Natronlösung fällt ein copiöser Niederschlag des Natronsalzes, welches in gleicher Weise wie das Kalisalz gereinigt werden kann.

Die Analysen dieser Substanzen, die mir, von Herrn Dr. v. Gilm ausgeführt, bis jetzt vorliegen, lassen eine zweibasische Säure vermuthen.

---

3. Jodoform.

Ist das Jodoform $= \left.\begin{matrix} C_2\overset{\prime\prime\prime}{H} \\ J_3 \end{matrix}\right\}$ wie es die Versuche von Williamson und Kay mit Chloroform*) schliefsen lassen, sein Radical also homolog mit dem des Glycerins, so läfst sich erwarten, dafs die Einwirkung von Schwefelcyankalium auf

*) Diese Annalen XCII, 346.

dasselbe ebenso zu dem entsprechenden Sulfocyanür führen würde, wie man aus Jodallyl auf diese Weise zu Senföl gelangte.

Der Versuch beweist, dafs eine Reaction dieser Art eintritt. Unter gewöhnlichen Druckverhältnissen kann man zwar eine alkoholische Lösung von Jodoform und Schwefelcyankalium tagelang ohne merkliche Veränderung zusammensieden lassen, allein in einer zugeschmolzenen Röhre ist die Zersetzung von etwa 30 Grm. Jodoform im Wasserbade binnen zwei Tagen vollendet. Beim Aufbrechen der Röhre entweicht ein Gas, und von dem ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und abdestillirt erhält man eine alkoholische Lösung des neuen Productes, welches sich durch einen starken, scharfen Rettiggeruch auszeichnet. Mit Wasser vermischt trübt sie sich milchig und es scheiden sich farblose Oeltropfen aus. In dem verdünnten Alkohol bleibt jedoch die Hauptmenge gelöst, so dafs die Ausbeute an Oel nichts weniger als vollkommen ist. Mit Ammoniak vereinigt es sich nicht mit derselben Leichtigkeit wie Senföl zu einer krystallinischen Verbindung.

Innsbruck im Juni 1859.

Ueber das Ozon;

von *Th. Andrews* und *P. G. Tait**).

Seit der Veröffentlichung des Aufsatzes über das specifische Gewicht des Ozongases**) sind wir mit einer aus-

---

*) Proceedings of the Royal Society IX, 606.

**) Vgl. diese Annalen CIV, 128.

gedehnten Untersuchung über die Natur und die Eigenschaften dieses Körpers beschäftigt gewesen. Da diese Untersuchung sich länger hinzieht, als vorauszusetzen war, erscheint es uns passend, in Kürze die bereits festgestellten wichtigeren Thatsachen hier mitzutheilen, wobei wir uns eine genauere Beschreibung der angewendeten Methoden und der Einzelnheiten der Versuche für später vorbehalten.

Die gewöhnlich angenommene Angabe, dafs sich trockener Sauerstoff, welcher in einer zugeschmolzenen Röhre enthalten ist, durch das Durchschlagenlassen electrischer Funken seinem ganzen Volum nach in Ozon umwandeln lasse, ist unrichtig. Bei wiederholten Versuchen, unter Anwendung von Röhren von verschiedener Form und Gröfse, fanden wir, dafs auf diese Art höchstens $^1/_{100}$ des Sauerstoffs sich zu Ozon umwandeln läfst. Gröfsere Wirkung liefs sich allerdings durch die stille Entladung zwischen feinen Platinspitzen erzielen, doch auch hier ist die Wirkung begrenzt. Um sie vollständig sein zu lassen, mufs man in den Apparat eine Substanz geben, welche, wie z. B. Jodkaliumlösung, das Ozon in dem Mafse als es sich bildet aufnimmt. Nach manchen Versuchen wurde ein Apparat construirt, welcher die Form eines doppelten U hatte und eine Lösung von Jodkalium in der einen Biegung und eine Schichte von Stücken geschmolzenen Chlorcalciums zwischen dieser Lösung und dem Theil der Röhre, wo die Einwirkung der electrischen Entladung statt hatte, enthielt. Hier erlaubte das Chlorcalcium dem Ozon den Durchgang, aber nicht dem Wasserdampf, so dafs, da die electrische Entladung in trockenem Sauerstoffgas statthatte, das Ozon allmälig absorbirt wurde. Der Versuch ist noch nicht zu Ende geführt, aber bereits ist $^1/_4$ des in einer Röhre von 10 CC. Inhalt enthaltenen Gases zum Verschwinden gebracht worden. Um dies zu bewirken, liefs man die Entladungen einer in

gutem Stand befindlichen Maschine 24 Stunden lang in der Röhre stattfinden*).

Wird Sauerstoff in dieser Weise in Ozon umgewandelt, so tritt eine Volumverminderung ein. Die gröfste Contraction zeigt sich bei der stillen Entladung und beträgt bis zu $^1/_{35}$ des angewendeten Gasvolums. Das Durchschlagen von Funken bringt schwächere Wirkung hervor als die stille Entladung und hebt sogar die mittelst der letzteren bewirkte Contraction theilweise wieder auf. Wird der Apparat kurze Zeit auf 250° C. erhitzt erhalten, so dafs das Ozon zerstört wird, so zeigt dann das Gas nach dem Abkühlen genau wieder das Volum, welches ursprünglich angewendet worden war. Diese Beobachtung zeigt in unzweideutiger Weise, dafs, wenn Ozon Sauerstoff in einer allotropischen Modification ist, sein specifisches Gewicht gröfser sein mufs als das des gewöhnlichen Sauerstoffgases. Versuche, welche noch im Gange sind, deuten an, dafs das specifische Gewicht des durch electrische Entladung erhaltenen Ozons selbst noch durch eine gröfsere Zahl auszudrücken ist, als die, welche wir aus unseren Versuchen mit Ozon, das auf electrolytischem Wege dargestellt war, abgeleitet hatten.

Wird Quecksilber mit trockenem Sauerstoffgas, in welchem durch electrische Entladung Ozon gebildet wurde, zusammengebracht, so verliert es in sehr erheblicher Weise an Beweglichkeit, und es läfst sich dann mit ihm das Innere der Röhre mit einer spiegelnden Quecksilberschichte überziehen. Bemerkenswerth ist, dafs bei dieser grofsen Veränderung in dem Zustande des Quecksilbers doch keine weitere Verminderung des Volums des Gases statt hat. Der von uns angewendete Apparat würde uns erlaubt haben, mit Sicherheit eine $^1/_{12000}$ des Ganzen

*) Vgl. Fremy und Becquerel's Versuche in diesen Annalen LXXXIV, 206. *D. R.*

betragende Volumveränderung zu bestimmen. Im Gegentheil beginnt bei längerem Stehen des Apparats das darin enthaltene Gas langsam an Volum zuzunehmen, und nach Verlauf von 30 Stunden, wo die Ozonreactionen verschwunden waren, betrug die Expansion etwas mehr als die Hälfte von der Contraction, die vorher stattgefunden hatte.

Trockenes Silber, sowohl in der Form von Blättchen als in der von Feilspähnen, hat die Eigenschaft, Ozon vollständig zu zerstören, mag dieses nun durch Electrolyse oder mittelst der Electrisirmaschine dargestellt sein. Wird ein Strom von electrolytisch dargestelltem Ozon über Silberblättchen oder Silberfeilspähne, die in einer Glasröhre enthalten sind, geleitet, so nimmt das Metall, wo das Gas zuerst mit ihm in Berührung kommt, ein anderes Ansehen an; aber keine bemerkbare Gewichtszunahme zeigt sich, wie lange man auch den Versuch fortsetzen mag. Bezüglich der Volumänderungen beobachtet man ähnliche Resultate, wie die, welche in Beziehung auf die Einwirkung von Quecksilber bereits angegeben wurden.

Auch das Arsen zerstört das Ozon im trockenen Zustande; da es sich indessen auch mit trockenem Sauerstoffgas vereinigt, kann die Einwirkung, welche es auf das Ozon allein hat, nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die meisten der anderen untersuchten Metalle, so Gold, Platin, Eisen, Zink, Zinn u. a. wirken auf trockenes Ozon nicht ein.

Wird Jod mit Sauerstoff, welches unter dem Einflufs electrischer Entladung Volumverminderung erlitten hat, zusammengebracht, so verschwinden sofort die Ozon-Reactionen und ein gelblich-weifser fester Körper wird gebildet; hierbei zeigt sich keine Aenderung im Volum des Gases.

Manganhyperoxyd und Kupferoxyd besitzen bekanntlich das Vermögen, Ozon, anscheinend in unbegrenzter Menge,

zu zerstören. Wir haben gefunden, dafs diese Oxyde keine merkliche Gewichtszunahme zeigen, auch nicht wenn sie zur Zerstörung von 50 bis 60 Milligrm. Ozon dienten. Dieselben Oxyde, wenn mit Sauerstoff, das unter dem Einflufs electrischer Entladungen eine Contraction erlitten hatte, zusammengebracht, lassen dasselbe nahezu wieder das ursprüngliche Volum annehmen.

Sorgfältig gereinigtes und ganz trockenes Wasserstoffgas erlitt weder unter dem Einflufs electrischer Funken, noch dem der stillen Entladung eine Volumänderung.

Ein ähnliches negatives Resultat wurde erhalten mit Stickgas bei stillen Entladungen; aber electrische Funken schienen hier eine geringe Aenderung des Volums zu bewirken, deren Ursache zu untersuchen wir noch beschäftigt sind.

Bei den eben beschriebenen Versuchen wurden die electrischen Funken und die stillen Entladungen stets mittelst einer gewöhnlichen Reibungs-Electrisirmaschine erhalten. Die Entladungen einer Inductions-Rolle, auch wenn durch zwei Leydener Flaschen gegangen, bringen nur geringe Wirkungen bezüglich der Ozonbildung hervor. Die die Entladung stets begleitende Hitze und die verhältnifsmäfsig schwache Spannung erklären die Schwäche der Wirkung genügend.

Alle von uns bei diesen neueren Untersuchungen erhaltenen Resultate stimmen mit den früheren Versuchen des Einen von uns*) überein, dafs bei der Zerstörung von Ozon, mag dieses auf electrolytischem Wege oder durch electrische Entladungen dargestellt sein, niemals Wasser gebildet wird. Wir behalten uns eine weitere Darlegung unserer Ansichten über die Beziehungen zwischen Ozon und Sauerstoff bis dahin vor, wo wir die Resultate unserer Untersuchungen überhaupt vollständiger mittheilen können.

*) Vgl. diese Annalen XCVII, 371. *D. R.*

Ueber die äquivalente Ersetzung von Sauerstoff durch Schwefel;

von *L. Carius.*

Die wichtigsten Grundlagen der herrschend gewordenen Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen sind ohne Zweifel : 1) Die Erkenntnifs der Unmöglichkeit, aus dem chemischen Verhalten der Körper auf die Lagerung der in ihnen vorhandenen einfachen Atome zu schliefsen, und 2) die Feststellung des chemischen Moleculs (der kleinsten Menge bei chemischer Reaction thätiger Substanz) einfacher und zusammengesetzter Körper, und des chemischen Atomes (der kleinsten in Verbindung vorkommenden Menge) einfacher Körper.

Die Analogie des Sauerstoffs und Schwefels folgt unzweifelhaft aus der Existenz einer grofsen Anzahl von Verbindungen des einen Körpers, denen chemisch analoge des andern entsprechen; es mufs daher möglich sein, den Sauerstoff einer Verbindung sowohl ganz als theilweise durch Schwefel zu ersetzen. Dabei mufs, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs 16 ist, die Vertretung stets nach dieser Menge für 32 Schwefel stattfinden.

Solche Beziehungen zeigen von Kohlenstoffverbindungen z. B. die Essigsäure und die Thiacetsäure, die von Kekulé*) durch eine einfache Ersetzung des Sauerstoffs der Essigsäure durch Schwefel erhalten wurde. Beide sind einbasische Säuren und enthalten das Radical (der chemischen Reaction) $C_2H_3\acute{O}$. Möglicherweise kann nun auch der Sauerstoff dieses

---

*) Kekulé, über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren; diese Annalen XC, 309.

Radicals noch durch sein Aequivalent an Schwefel ersetzt werden, wodurch folgende neue, denen der Essigsäuregruppe analoge Verbindungen erhalten würden :

ClC_2H_3O bildet bei der Einwirkung auf Alkohol $ClH + O\frac{C_2H_3O}{C_2H_5}$; durch Einwirkung auf Mercaptan (vielleicht besser Kalium- oder Quecksilber-Mercaptid) wird ohneZweifel $ClH + S\frac{C_2H_3O}{C_2H_5}$, thiacetsaures Aethyl, entstehen. Geht man in dieser Betrachtung weiter, so wird es wahrscheinlich, dafs dem hypothetischen Chloride Cl, C_2H_3S noch eine weitere Reihe von Verbindungen entspreche, die dieselbe Zusammensetzung wie die an die Thiacetsäure sich anschliefsenden haben, möglicherweise aber nur mit ihnen isomer sein würden, indem ihren Reactionen zufolge das Schwefelatom zur Constitution des Radicales $C_2H_3\acute{S}$ zu rechnen wäre. Einer jeden einbasischen Oxysäure entsprechen durch successive Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel drei Sulfosäuren.

Dehnt man dieselben Folgerungen auf solche an zweiatomige Radicale sich anreihende Verbindungen, z. B. zweibasische Säuren aus, so wird die Zahl der überhaupt möglichen Verbindungen hier noch gröfser. Als Anfangsglieder einer solchen Gruppe können die Kohlensäure (im Hydratzustande gedacht) und die sog. Schwefelkohlenwasserstoffsäure von Berzelius betrachtet werden *). Ersetzt man den Sauer-

---

*) Für die im Folgenden mit 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Säuren, die ihnen entsprechenden Aether, Chloride u. s. w. ist von Gerhardt in seinem Traité schon die Ableitung von der Kohlensäure durch Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel angenommen worden; nur giebt er den Verbindungen verschiedene Formeln, z. B. dem

stoff der Kohlensäure successiv durch Schwefel, so wird man auf die folgende Reihe von Verbindungen gelangen :

Da jede der Säuren zweibasisch ist, so entsprechen jeder zwei Chloride, deren Bildung empirisch gedacht werden kann durch Ersetzung von je OH oder SH durch Cl, und es werden dabei wahrscheinlich zwei Chloride derselben Reihe gleichzeitig zwei verschiedenen Säuren entsprechen, z. B. den Säuren 1 und 2 die beiden im Folgenden unter 1 bezeichneten Chloride :

Möglicherweise existiren aber noch zwei andere Glieder der Säurereihe, nämlich 5, $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\overset{''}{S}\\H_2\end{matrix}$, der dann das Chlorid $\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}$ und 6, $\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\overset{''}{O}\\H_2\end{matrix}$, der das Chlorid $\left.\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}$, und denen beiden noch die Chloride Cl_2CS und Cl_2CO correspondiren würden.

Den Säuren entsprechen die folgenden neutralen Aethylverbindungen :

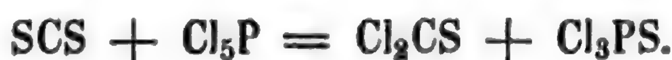
Aether 3 : $C_2S_4\left\{\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right.$. Zugleich bedient sich Gerhardt für diese Verbindungen einer Nomenclatur, wonach die durch äquivalente Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel entstanden zu denkenden Verbindungen als Sulfoverbindungen bezeichnet werden und die ich für die weiter unten bezeichneten neuen Verbindungen angenommen habe.

1.	2.	3.	4.
$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CS''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CS''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$
Kohlens. Aethyl	Kohlens. Schwefeläthyl, von Debus	Xanthins. Aethyl, von Zeise	Kohlensulfid-Schwefeläthyl, von Schweitzer

$\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}$
Chlorkohlens. Aethyl	Noch unbekannt *).

Den Säuren 5 und 6 entsprechen ebenso noch zwei Aether und möglicherweise zwei Chloride; von den Aethern sind vielleicht 2 und 5, sowie 3 und 6 identisch; ebenso können die beiden Chloride identisch sein, so dafs dann der ganzen Gruppe nur drei aufser dem Radical noch Sauerstoff oder Schwefel haltende Chloride, und endlich wieder Cl_2CO und Cl_2CS entsprechen.

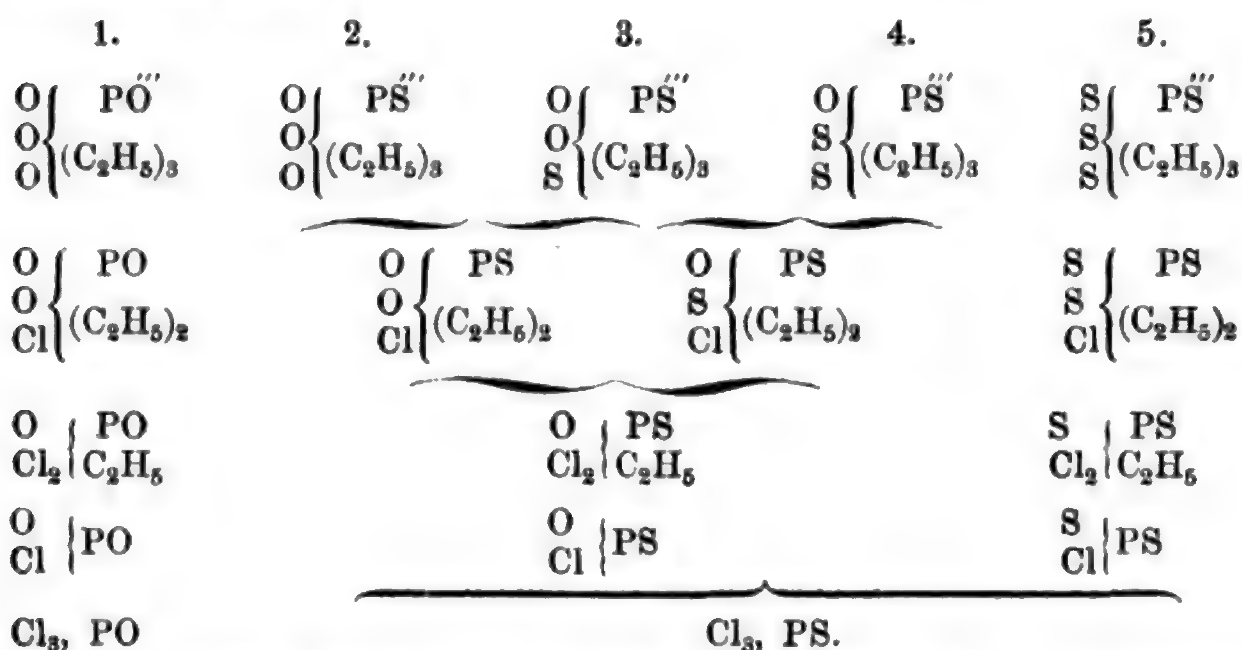
Das Chlorid Cl_2CS, Chlorsulfocarbonyl, zuerst von Kolbe als Chlorschwefelkohlenstoff beschrieben, entsteht nach Versuchen von Dr. E. Fries und mir durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren bei etwa 200°, und zwar nach der einfachen Gleichung :



$$SCS + Cl_5P = Cl_2CS + Cl_3PS.$$

*) Mit Versuchen zur experimentellen Prüfung dieser Theorie bin ich seit längerer Zeit gemeinschaftlich mit zweien meiner Schüler, Herrn Dr. E. Fries und Herrn Senkenberg, beschäftigt; wir haben ein Chlorid von der Zusammensetzung $Cl(C_2H_5)CS_2$ und ein anderes $Cl(C_2H_5)CSO$ erhalten; die Untersuchung ist noch nicht beendigt, es scheint indefs als existire das letztere Chlorid in zwei isomeren Zuständen, verschieden dadurch, dafs im einen Falle der Schwefel zur Constitution des Radicales gehört, im andern nicht. Die Untersuchung dieser Körper ist mit Schwierigkeiten verbunden; wir hoffen indefs bald über dieselben und über das Chlorsulfocarbonyl, Cl_2CS, ausführliche Mittheilung machen zu können.

Wenn man dieselben Betrachtungen auf die an ein dreiatomiges Radical sich anreihenden Verbindungen ausdehnt, so werden hier, z. B. in der Gruppe der Phosphorsäure, eine noch gröfsere Zahl von Verbindungen möglich sein. In der Phosphorsäure oder deren neutralem Aether sind 4 At. O durch 4 At. S ersetzbar, wie am besten aus folgendem Schema ersichtlich wird :



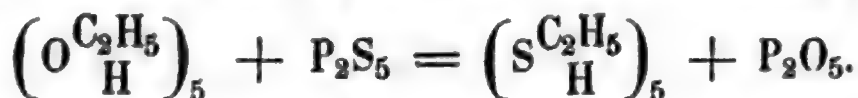
Auch hier können möglicherweise noch andere Verbindungen existiren, indem drei verschiedene neutrale Aether möglich sind, die sich von den Aethern 2, 3 und 4 dadurch unterscheiden, dafs sie nicht das Radical PS''', sondern das PO''', aufserhalb des Radicales aber 1, 2 oder 3 At. O neben 3, 2 oder 1 At. S enthalten. Nimmt man nun noch hinzu, dafs jedem Aether als Stammgliede einer Reihe durch successive Ersetzung der Aethylgruppe durch Wasserstoff drei verschiedene Säuren, und dafs einem jeden Aether eine lange Reihe von Chloriden, Amiden u. s. w. correspondiren, so erhält man als wahrscheinlich existirend eine neue Gruppe von Verbindungen, die Hunderte von Gliedern enthält, welche alle auf die erörterten einfachen Beziehungen gestützt sehr zweckmäfsig classificirt sind.

Dieser Gegenstand gewinnt noch an Interesse, seit es mir gelungen ist, mehrere Glieder der Gruppe darzustellen,

deren physikalische wie chemische Eigenschaften viel Interessantes bieten.

Von diesen neu dargestellten Verbindungen werde ich im Folgenden nur diejenigen beschreiben, deren Untersuchung als vollendet angesehen werden kann, mufs mir aber auch hier ihre ausführliche Beschreibung für eine spätere Mittheilung vorbehalten.

Gelegentlich der Beschreibung der Thiacetsäure erwähnt Kekulé*), durch Einwirkung von Alkohol auf Phosphorsupersulfid entstehe Mercaptan nach der Gleichung :



$$\left(O\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_5 + P_2S_5 = \left(S\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_5 + P_2O_5.$$

Schon vor längerer Zeit versuchte ich diese Reaction zur Darstellung von Mercaptan zu benutzen, erhielt aber selbst bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nur sehr kleine Mengen von Mercaptan; dagegen entwickelte sich stets, selbst bei sorgfältigstem Fernhalten alles Wassers, Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen der klaren dickflüssigen Lösung im Wasserbade destillirte ebenfalls keine Spur Mercaptan, und erst beim Erhitzen auf eine weit höhere Temperatur destillirt unter heftigem Aufschäumen der Masse ein grofses Volum einer Mercaptan enthaltenden gelblichen Flüssigkeit, während im Rückstande Phosphorsäure und Schwefel blieb. Bei der Untersuchung des gelblichen Destillationsproductes war mir Herr W. Kellner aus Frankfurt sehr behülflich, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche. Durch wiederholtes Fractioniren, wobei Anfangs noch ein geringer Rückstand von Phosphorsäure blieb, liefsen sich aus der gelblichen Flüssigkeit drei Flüssigkeiten von constanten Siedepunkten abtrennen; der erste kleinste Theil bestand aus Mercaptan, durch seinen Siedepunkt und Bildung der Queck-

---

*) Diese Annalen XC, 309.

silberverbindung genügend characterisirt. Der zweite Theil besafs den Siedepunkt 91° bis 92° C., gab mit Quecksilberchlorid die Reaction des Einfach-Schwefeläthyls und bei der Analyse durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

Angewandt : 0,2562.

Erhalten : 0,6665 schwefelsaurer Baryt, entsprechend 35,89 pC. Schwefel; berechnet 35,55 pC. Schwefel.

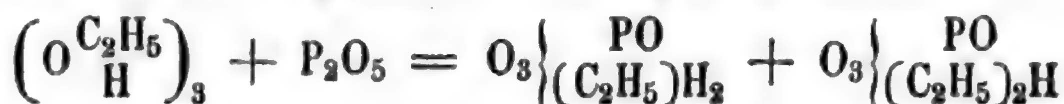
Der dritte Theil siedete constant bei 151° bis 151°,5 (Barometerstand 0^m,7482), besafs den eigenthümlichen Geruch des Zweifach-Schwefeläthyls und gab bei einer Analyse durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

Angewandt : 0,3240.

Erhalten : 1,2330 schwefelsaurer Baryt, entsprechend 52,25 pC. Schwefel; berechnet 52,44 pC. Schwefel.

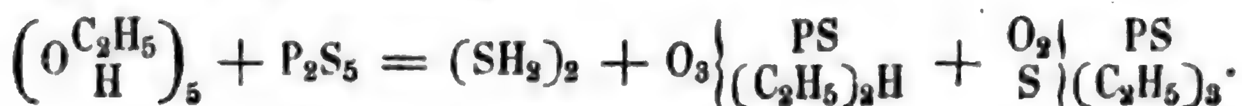
Ich vermuthete hiernach, dafs die Reaction des Phosphorsupersulfides eine ganz andere sei, als von Kekulé angenommen wurde, dafs sie vielmehr zu vergleichen sei mit der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Alkohol, und fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Bei Anstellung der zu diesem Zweck nothwendigen grofsen Zahl von Versuchen ist mir Herr E. Senkenberg aus Offenbach sehr behülflich gewesen.

Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Alkohole läfst sich in der folgenden Gleichung zusammenfassen :



$$\left(O\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_3 + P_2O_5 = O_3\left\{\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)H_2\end{matrix}\right. + O_3\left\{\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right.$$

Meiner Untersuchung zufolge geht die Reaction von Phosphorsupersulfid auf Alkohole, z. B. Aethylalkohol, vor sich nach der Gleichung :



$$\left(O\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right)_5 + P_2S_5 = (SH_2)_2 + O_3\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right..$$

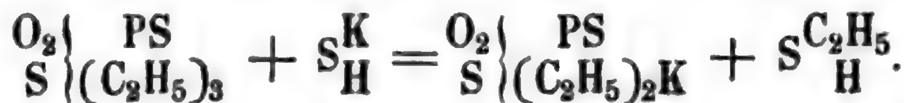
Die neue Säure mufs nach der oben angedeuteten Nomenclatur den Namen Diäthylsulfophosphorsäure haben, der Aether dagegen disulfophosphorsaures Aethyl genannt werden. Beide Körper erhält man in sehr erheblichen Mengen und mit Leichtigkeit rein. — Die Säure ist eine zähe ölartige Flüssigkeit, die sehr stark sauer und zugleich bitter schmeckt, sich in verdünnter wässeriger oder alkoholischer Lösung ohne Zersetzung kochen läfst, bei starkem Erhitzen aber Mercaptan (und Schwefeläthyl ?) unter Zurücklassung von Phosphorsäure giebt (durch diese Zersetzung erklärt sich leicht, wefshalb Kekulé Mercaptan fand; er hat das Gemisch von Phosphorsupersulfid und Alkohol einfach etwas zu stark erhitzt). Die Säure bildet eine Reihe sehr beständiger Salze, von denen das Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Baryum-, Calcium- und Blei-Salz leicht in Wasser, zugleich aber in absolutem Alkohol und sogar in *Aether* löslich sind; das Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, dieses und das Blei- und Zink-Salz zeigen die Eigenthümlichkeit, bei raschem Verdunsten ihrer Lösung in öligen Tropfen herauszufallen, und bleiben dann so lange zähe, bis sie mit einem harten Körper berührt werden, wobei sie krystallinisch erstarren. Die Salze wie die Säure sind geruchlos.

Disulfophosphorsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}$,

ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von besonders in gelinder Wärme gewürzhaftem und zugleich etwas knoblauchartigem Geruche, mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirbar. Der Aether giebt bei Behandlung mit alkoholischem Kalium- oder Ammoniumsulfhydrat die Salze einer neuen Säure, der

Diäthyldisulfophosphorsäure, $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2H\end{matrix}$,

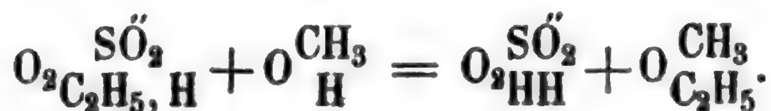
deren Bildung stattfindet nach der Gleichung :



Diese neue Säure sowie ihre Salze gleichen in ihren physikalischen Eigenschaften sowie ihrer Löslichkeit der Diäthylsulfophosphorsäure und ihrên Salzen sehr. Die Säure entsteht im freien Zustande aus dem disulfophosphorsauren Aethyl durch Einwirkung von Mercaptan bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr als eine durchsichtige amorphe farblose Masse, die in gelinder Wärme zähflüssig ist.

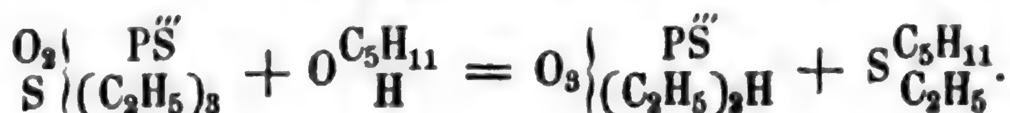
Die bezeichnete Reaction des Aethers mit Mercaptan ist eine sehr interessante; es findet hier die Bildung von einfachen oder gemischten Sulfiden der Alkoholradicale (*Sulfoäthern*) genau analog statt, wie die Bildung der einfachen oder gemischten Oxyde derselben einatomigen Radicale aus sauerstoffhaltigen Aethern zwei- oder mehrbasischer Säuren und Alkohole.

Bildung von Aethyl-Methyläther :



Bildung von Aethyl-Methylsulfoäther :

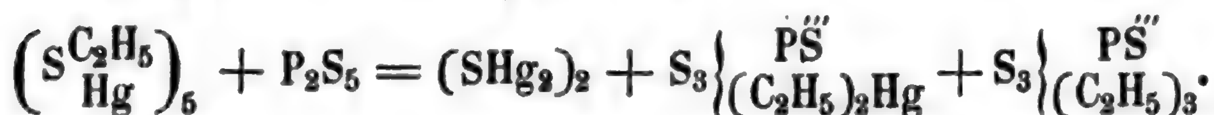
Es ist bis dahin noch keine Reaction bekannt gewesen, welche so wie diese die Analogie der Sulfoalkohole (Mercaptane) mit den Alkoholen, des Schwefels mit dem Sauerstoff zeigte. — Eine andere nicht minder interessante Reaction giebt das disulfophosphorsaure Aethyl mit Alkohol; hier findet derselbe Austausch des Wasserstoffes im Alkohol gegen das Alkoholradical im Aether, aber gleichzeitig der Austausch von 1 Atom S = 32 gegen 1 Atom O = 16 statt; so z. B. :



Die einfachen oder gemischten Sulfoäther entstehen also hier neben der 1 At. S = 32 weniger als der angewandte Aether haltenden Säure. Nach beiden mitgetheilten Entstehungsweisen habe ich, unterstützt durch Herrn Senkenberg, die gemischten Sulfoäther $S^{CH_3}_{C_2H_5}$ und $S^{C_2H_5}_{C_5H_{11}}$ in erheblicher Menge dargestellt, und werde sehr bald über ihre Eigenschaften ausführliche Mittheilung machen.

Tetrasulfophosphorsaures Aethyl $S_3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{PS}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right.$.

Da die vorerwähnte Reaction ohne Nebenproducte stattfindet, so setzte ich voraus, dafs sie für alle schwefelhaltigen Glieder der grofsen Gruppe von Verbindungen gültig sein würde. Ist diefs der Fall, so wird dieselbe einfache Reaction zur Darstellung der langen Reihe von neutralen und sauren Aethern dienen können, sobald es gelingt, das als Ausgangspunkt dienende, nur Schwefel und keinen Sauerstoff haltende Endglied, das tetrasulfophosphorsaure Aethyl, leicht darzustellen. Letzter Aether bildet sich in erheblicher Menge durch Einwirkung von Phosphorsupersulfid auf Mercaptan, oder besser Quecksilbermercaptid. Die dabei stattfindende Reaction ist vollkommen analog der Einwirkung von Phosphorsupersulfid auf Alkohole, und geht ohne alle Nebenproducte nach folgender Gleichung vor sich :

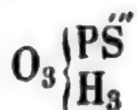


$$\left(S^{C_2H_5}_{Hg}\right)_5 + P_2S_5 = (SHg_2)_2 + S_3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{PS}\\(C_2H_5)_2Hg\end{matrix}\right. + S_3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{PS}\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right..$$

Nach beendigter Einwirkung und Erkalten erhält man eine ölige gelbe Flüssigkeit, die das überschüssige Mercaptan und das tetrasulfophosphorsaure Aethyl enthält, und einen gelbbraunen Absatz von Schwefelquecksilber, der mit schönen starkglänzenden kurzen Säulchen eines Quecksilbersalzes gemengt ist; letztere sind ohne Zweifel das Quecksilbersalz der Diäthyltetrasulfophosphorsäure. Leider ist es bis jetzt nicht

gelungen, dasselbe unzersetzt zu isoliren; es löst sich in kochendem absolutem Alkohol, aber der vorher vollständig von dem oben genannten gelben Oel befreite Rückstand entwickelt dabei Mercaptan, und beim Erkalten setzt sich ein neues Quecksilbersalz in langen silberglänzenden zugespitzten Säulchen ab; dieses ist $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2Hg\end{matrix}$, eines der schönsten Salze der oben schon beschriebenen Diäthyldisulfophosphorsäure. — Das tetrasulfophosphorsaure Aethyl ist eine ölartige hellgelbe Flüssigkeit, die sehr dem disulfophosphorsauren Aethyl gleicht, nur leichter zersetzbar ist. Der Aether giebt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat das diäthyltetrasulfophosphorsaure Kalium, mit Kalihydrat dagegen ein neues Kaliumsalz, das sehr wahrscheinlich diäthyltrisulfophosphorsaures Kalium, $\left.\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS'''\\(C_2H_5)_2K\end{matrix}$ ist; die Untersuchung ist jedoch hier noch nicht weit genug vorgeschritten.

Aufser den im Vorigen beschriebenen Körpern ist schon eine Säure bekannt, die Schwefelphosphorsäure von Wurtz*), welche in dieselbe Gruppe von Verbindungen gehört; ferner hat Cloëz**) angegeben, eine Aethylschwefelphosphorsäure erhalten zu haben; diese beiden Verbindungen sind :


$$O_3\left\{\begin{matrix}PS'''\\H_3\end{matrix}\right.$$

$$O_3\left\{\begin{matrix}PS'''\\(C_2H_5)H_2\end{matrix}\right..$$

Von anderen Verbindungen der Gruppe, deren schon noch mehrere von mir erhalten, aber noch nicht genügend untersucht sind, erwähne ich nur noch eines Chlorides, eines flüchtigen, ätherartigen Körpers, dessen Analysen die Zusammensetzung entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}S_2\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}PS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$ ergaben.

---

*) Ann. ch. ph. [3] XX, 472.
**) Compt. rend. XXIV, 388.

Endlich sei es mir noch gestattet, darauf aufmerksam zu machen, dafs den übrigen Phosphorsulfiden, besonders aber dem Phosphortrisulfid, P_2S_3, ähnliche grofse Gruppen von Verbindungen correspondiren werden, die ein sehr hohes Interesse für die Chemie haben werden.

Heidelberg, den 16. Juli 1859.

Ueber die Einwirkung des Zinks auf Jodäthylen $C_4H_4J_2$;

von *J. A. Wanklyn* und *Carl von Thann.*

Wenn Zink mit einer Mischung von Aether und Jodäthyl erwärmt wird, verbindet sich jenes sowohl mit Aethyl als auch mit Jod, indem sich Jodzink und Zinkäthyl bilden. Es schien uns wahrscheinlich, dafs Zink auf die ätherische Lösung von Jodäthylen in ähnlicher Weise einwirken könnte nach der folgenden Gleichung :

$$C_4''H_4J_2 + Zn_4 = C_4''H_4Zn_2 + 2\,JZn.$$

Wir haben versucht, diese Reaction zu verwirklichen; unsere Erfahrung hat aber zu dem Resultate geführt, dafs die Zinkverbindung dieses zweiatomigen Radicals auf diese Art nicht erhalten werden kann.

Unser Versuch war in folgender Weise angestellt :

Ueber Jod, welches im Wasserbade etwa auf 60° C. erwärmt war, wurde längere Zeit ganz reines Aethylengas geleitet, dann das gebildete Jodäthylen von dem überschüssigen Jod durch Abspülen mit verdünnter Kalilösung befreit, das so erhaltene gelblich-weifse krystallinische Jodäthylen durch

mehrmaliges Auspressen zwischen Fliefspapier, und zuletzt eine kurze Zeit lang über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. — Der zu dem Versuch angewandte Aether war mit festem Aetzkali getrocknet. — Das fein granulirte Zink war beinahe chemisch rein.

Einige Gramme dieses Jodäthylens wurden mit Zink und Aether in einer zugeschmolzenen Glasröhre zusammengebracht, die Röhre in kaltes Wasser gestellt und an einem dunklen Orte sich selbst überlassen; bei mehrmaligem Oeffnen derselben im Verlauf von einigen Tagen strömte jedesmal eine grofse Menge mit hellleuchtender Flamme verbrennendes Gas aus, welches sich bei der Analyse als vollkommen reines Aethylengas herausstellte. — Nachdem das Gas von dem beigemengten Aetherdampf durch Wasser befreit war, lieferte es bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate :

	Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. bei 0° C. u. 1^m Druck.
Angewandtes Gas . . .	83,5	0,1483^m	17,8	11,61
Nach Zulassung von O .	467,6	0,5272^m	17,7	231,5
Nach der Explosion . .	440,8	0,5022^m	17,5	208,1
Nach der Absorpt. der CO_2	409,8	0,4860^m	20,9	185,0

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas . . .	11,61	11,62
Contraction	23,40	23,24
Kohlensäure	23,10	23,24
Verbrauchter Sauerstoff .	34,89	34,86

Zur Nachweisung, dafs das Gas wirklich Aethylen und nicht ein Gemenge von zwei verschiedenen Gasen *) von gleicher procentischer Zusammensetzung ist, liefsen wir es durch rauchende Schwefelsäure absorbiren, wodurch dasselbe vollkommen verschluckt wurde.

---

*) Etwa Vinyl und Wasserstoff $2\ C_4H_3 + 2H$.

Der in der Röhre gebliebene Rückstand enthielt nichts aufser in Aether gelöstem Jodzink; denn derselbe gab beim Vermischen mit Wasser keine bemerkbare Entwickelung eines Gases, was wahrscheinlich erfolgen müfste, wenn sich Zinkglycol gebildet hätte. Ebensowenig konnten wir durch Destillation des Rückstandes ein Destillat erhalten, das Zink enthalten hätte.

Es geht also aus diesen Thatsachen hervor, dafs die Einwirkung von Zink auf Jodäthylen nach dem Schema :

$$C_4''H_4J_2 + Zn_2 = 2\,JZn + C_4''H_4$$

vor sich geht, und in dieser Beziehung unterscheidet sich die Jodverbindung des zweisäurigen Alkoholradicals Glycol von den correspondirenden Jodüren der einbasischen Alkohole, denn während die letzteren bekanntlich unter den angegebenen Umständen Metallderivate geben, wird das zweisäurige Glycol in freiem Zustande abgeschieden.

Aufser Zink haben wir noch Quecksilber, Natrium und Arsen auf Jodäthylen einwirken lassen.

Quecksilber gab mit einer ätherischen Lösung des Jodürs ganz ähnliche Resultate, wie Zink; — es entsteht dabei anfänglich grünes, später schön krystallinisches rothes Jodquecksilber, während sich eine reichliche Menge Gas entwickelt, welches wir jedoch der Analyse nicht unterzogen.

Natrium wirkt auf die ätherische Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell ein, indem sich dabei eine reichliche Menge Gas entwickelt, welches nach dem Waschen mit Wasser von rauchender Schwefelsäure absorbirt worden ist und daher Aethylen war. — Das Natrium verwandelt sich dabei in einen dunkelblauen Körper, welcher Jodnatrium in einer eigenthümlichen Modification zu sein scheint. — Die Entstehung dieses blauen Körpers ist von einem von uns

schon früher bei der Einwirkung des Natriums auf das Jodäthyl beobachtet worden.

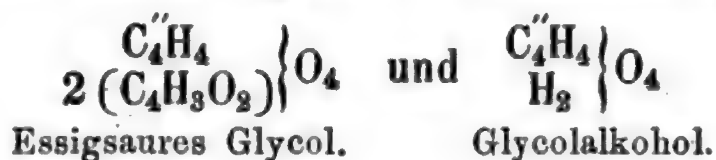
Analog geht die Reaction mit Arsen vor sich.

Wir haben auch ähnliche Versuche mit Chloräthylen angestellt.

Eine Lösung von demselben in Aether wird durch Zink weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im Wasserbade angegriffen. — Durch Natrium unter dem Schmelzpunkte desselben in warmem Wasser erhitzt, erfolgt eine Entwickelung von Gas, welches nach dem Waschen mit Wasser von rauchender Schwefelsäure vollkommen absorbirt wurde und daher nicht aus Wasserstoff bestehen konnte. In der Röhre blieb schön dunkelblaues Chlornatrium zurück. — Erhitzt man die Substanzen bis zum Schmelzen des Natriums, so erfolgt plötzlich eine sehr heftige Reaction, und beim Oeffnen der Röhre entweicht aufserordentlich viel Gas, welches gefährliche Explosionen veranlassen kann.

Obgleich uns die Verbindung $C_4H_4Zn_2$ darzustellen nicht gelungen ist, so ist die glatte Ausscheidung des Aethylens durch Metalle bei den obigen Reactionen nicht ohne Interesse in Bezug auf die Natur des zweisäurigen Radicals Aethylen.

C_4H_4 verbindet sich direct mit J_2, wie mit Cl_2, zu $C_4H_4J_2$. Wurtz hat aus diesem folgende Glycolverbindungen erhalten:

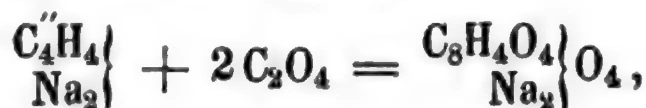


$$\left.\begin{matrix} C_4''H_4 \\ 2\,(C_4H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_4''H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Essigsaures Glycol. Glycolalkohol.

Aus dem Glycolalkohol kann man $C_4''H_4J_2$ reproduciren. — Nach unseren Resultaten sieht man, dafs aus Jodäthylen das Aethylen selbst wieder erhalten werden kann. — Diese letztere Thatsache erlaubt uns, das Aethylen mit demselben Rechte als das Radical des Glycolalkokols zu betrachten, wie man das Aethyl als Radical des Weinalkohols betrachtet.

Doch werden wir versuchen, die Metallverbindungen des Glycols auf anderem Wege zu erhalten; denn die Verbindung mit den Alkalimetallen gäbe ein Mittel an die Hand, durch Einwirkung von CO_2 die zweibasische Bernsteinsäure künstlich zu erhalten, nach dem Schema :



$$\left.\begin{matrix}C_4''H_4\\Na_2\end{matrix}\right\} + 2\,C_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

welche Reaction derjenigen ganz analog wäre, nach welcher einer von uns aus Natriumäthyl und CO_2 die Propionsäure*) und später die Essigsäure**) künstlich dargestellt hat.

Zusammensetzung des Gases im dunkelen Kegel nicht leuchtender Gasflammen;

von *Dr. Georg Lunge.*

Das Gasgemenge, welches im dunkelen Kegel der Flamme des von Professor Bunsen angegebenen Gasbrenners enthalten ist, besteht aus einem Gemisch von atmosphärischer Luft und Leuchtgas. Da es von Interesse zu sein schien, zu ermitteln, in welchen Verhältnissen diese beiden Gemengtheile vorhanden seien, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Hofrath Bunsen eine Analyse des erwähnten Gasgemenges.

Um dasselbe in der zur Analyse nöthigen Menge zu erhalten, wandte ich folgendes Verfahren an : In den oberen Theil des Brenners war einige Millimeter unter der Mündung

*) Diese Annalen CVII, 125.

**) Daselbst CXI, 234.

eine Oeffnung gebohrt, durch welche eine ziemlich fein ausgezogene, gebogene Glasröhre in der Art geführt war, dafs sie genau in der Mitte der Mündung des Brenners senkrecht stand und noch 17^{mm} über dieselbe hervorragte; der Durchmesser ihrer oberen Oeffnung betrug ungefähr 0,3^{mm}. Diese Glasröhre war in dem Bohrloch des Brenners vollkommen luftdicht eingegypst und ihr anderes Ende durch ein Caoutchoucröhrchen mit zwei an den Enden ausgezogenen weiten Glasröhren verbunden, wie sie gewöhnlich zum Aufsammeln von Gasen benutzt werden. Die letzte dieser Röhren führte zu einem Aspirator mit constantem Druck, dessen Abflufs durch einen Hahn beliebig geregelt werden konnte. Alle Caoutchoucverbindungen waren mit Schrauben-Quetschhähnen versehen.

Dem Brenner wurde nun, nachdem auf seinen Stern ein conischer Schornstein gesetzt war, welcher noch 47,8^{mm} über die Mündung hervorragte, eine Flamme gegeben, die im Ganzen ungefähr 136^{mm} hoch war; der innere dunkele Kegel hatte eine Höhe von ungefähr 61^{mm}. Aus dieser Flamme wurde nun durch die kleine Glasröhre, welche 17^{mm} in sie hineinragte, ein langsamer, die Dimensionen der Flamme kaum merklich ändernder Gasstrom gesaugt, dann der Aspiratorhahn und zugleich sämmtliche Quetschhähne geschlossen, so dafs in den beiden Auffangungsröhren gesonderte Portionen des Gases enthalten waren. Unmittelbar darauf wurden diese unter Quecksilber gebracht und das Gas in ein Absorptionsrohr eingefüllt. Zur Absorption der Kohlensäure wurde nun eine Kalikugel eingeführt und 12 Stunden darin gelassen, und darauf zur Absorption des Sauerstoffes eine mit Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkte Papiermachékugel 24 Stunden lang mit dem Gase in Berührung gebracht. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1m Dr.
Anfängl. Volum	144,7	0,7024	28,1	92,15
— Kohlensäure .	141,4	0,7247	28,3	92,83
— Sauerstoff . .	122,9	0,7078	27,6	79,00

Dieses ergiebt, auf 100 Theile berechnet :

Kohlensäure	0,00
Sauerstoff	14,28
Rest	85,72

Jetzt wurde ein Theil des Gasrückstandes in ein grofses Eudiometer eingeführt; zu diesem Theile wurde Sauerstoff zugesetzt, explodirt, die Kohlensäure durch eine Kalikugel entfernt, Wasserstoffgas zugesetzt und wieder explodirt. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1m Dr.
Anfängl. Volum . . .	210,7	0,2645	25,3	50,99
+ Sauerstoff . .	307,6	0,3614	25,6	101,60
Nach der Explosion . .	253,3	0,3071	25,6	71,11
— Kohlensäure . .	216,2	0,2957	25,3	58,51
+ Wasserstoff . . .	478,2	0,5515	25,8	241,00
Nach der Explosion . .	392,0	0,4673	26,5	167,00

Diefs ergiebt einen Stickstoffgehalt von 56,84 pC.; der weiteren Berechnung wurde jedoch eine mit der ersten sehr nahe übereinkommende Bestimmung zu Grunde gelegt, welche etwas weniger Stickstoff ergab und zuverlässiger schien.

In die im Absorptionsrohr zurückgebliebene Gasportion wurde nun eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Coakskugel zur Absorption des Elayls und Ditetryls eingeführt und 20 Stunden darin gelassen, darauf die gebildete schweflige Säure und Kohlensäure durch eine Kalikugel entfernt. Die Ablesungen ergaben :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1m Dr.
Anfängl. Volum . . .	71,7	0,6614	25,3	43,40
— Elayl u. Ditetryl	69,6	0,6632	25,8	42,17

Daraus ergiebt sich in 100 Theilen :

Elayl . . . / Ditetryl . .	2,43
Kohlensäure . .	0,00
Sauerstoff . .	14,28
Rest	83,29

Der noch übrige Rückstand wurde wieder in das grofse Eudiometer übergefüllt und ganz wie bei der ersten eudiometrischen Analyse behandelt. Die Ablesungen waren :

	Corr. Vol.	Druck	Temp. °C.	Vol. b. 0° u. 1m Dr.
Anfängl. Volum	225,5	0,2753	27,6	56,39
+ Sauerstoff . .	350,7	0,4003	27,5	127,60
Nach der Explosion . .	302,1	0,3530	27,1	97,01
— Kohlensäure	271,3	0,3498	27,0	86,38
+ Wasserstoff	532,8	0,6007	25,3	292,60
Nach der Explosion . .	363,8	0,4411	26,0	146,50

Wenn man den Stickstoff hieraus berechnet, so ergiebt er sich = 37,68, oder, auf 83,29 Theile berechnet, = 55,65; dieser Werth wurde, wie oben bemerkt, zu Grunde gelegt. Dann bleiben noch 18,71 (A) als Gesammtvolumen des Wasserstoffes, Kohlenoxyds und Grubengases (Schwefelwasserstoff enthält das Heidelberger Leuchtgas nicht). Ferner folgt aus diesen Ablesungen für die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure der Werth 10,63 (B); für die Contraction 30,59 (C). Bezeichnet man nun die in 18,71 Theilen enthaltene Menge Wasserstoff mit x, Kohlenoxyd mit y und Grubengas mit z, so ergeben sich folgende Gleichungen :

$$x + y + z = A$$
$$y + z = B$$
$$1\tfrac{1}{2}\,x + \tfrac{1}{2}\,y + 2z = C$$
$$x = A - B$$
$$y = A + \frac{B}{3} - 2\frac{C}{3}$$
$$z = \frac{2B}{3} + 2\frac{C}{3} - A$$

$$\left.\begin{array}{l} x = 8{,}08 \\ y = 1{,}85 \\ z = 8{,}78 \end{array}\right\} \text{in 56,39 Theilen}$$

oder in 83,29 Theilen :

$$x = 11,93$$
$$y = 2,73$$
$$z = 12,97$$

Wendet man diese Resultate auf die erste eudiometrische Analyse an, so erhält man nach den Formeln in Bunsen's gasometrischen Methoden (S. 117) auf 2,43 des Gemenges von Elayl und Ditetryl :

Elayl . . .	1,67
Ditetryl . .	0,76

Die Zusammensetzung des untersuchten Gasgemenges war also folgende :

Kohlensäure . . .	0,00
Sauerstoff	14,28
Elayl	1,67
Ditetryl	0,76
Kohlenoxyd . . .	2,73
Wasserstoff . . .	11,94
Grubengas . . .	12,97
Stickstoff	55,65
	100,00

Durch viele früher ausgeführte Analysen des Heidelberger Leuchtgases, auch durch solche, welche gleichzeitig mit meiner Arbeit angestellt wurden, ist es erwiesen, dafs dasselbe kein Sauerstoffgas enthält; man darf daher den ganzen gefundenen Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft des Gemenges zuschreiben, welche sich danach auf 68,13 pC. berechnet, wovon 53,85 pC. auf den Stickstoff kommen; es bleiben demnach 31,78 pC. Gas von folgender Zusammensetzung :

Kohlensäure . . .	0,00
Sauerstoff	0,00
Elayl	5,24
Ditetryl	2,38
Kohlenoxyd . . .	8,58
Wasserstoff . . .	37,46
Grubengas . . .	40,70
Stickstoff	5,64

Diese Zusammensetzung stimmt mit früheren Analysen des Heidelberger Leuchtgases, z. B. den in Bunsen's und Roscoe's photochemischen Untersuchungen angeführten von Landolt (Pogg. Ann. C, 84), ganz gut überein.

Es läfst sich nun berechnen, wieviel Sauerstoff (resp. Luft) noch von aufsen der Flamme zur vollständigen Verbrennung zugeführt werden mufs. Nämlich :

1,67 Vol.	Elayl	brauchen	5,01	Vol.	Sauerstoff
0,76 „	Ditetryl	„	4,56	„	„
2,73 „	Kohlenoxyd	„	1,37	„	„
11,94 „	Wasserstoff	„	5,97	„	„
12,97 „	Grubengas	„	25,94	„	„
			42,85		

100 Theile des Gasgemenges brauchen daher zur vollständigen Verbrennung noch 42,85 — 14,28 = 28,57 Theile Sauerstoff, welche 136,30 Theilen Luft entsprechen; es stellt sich also das auffallende Resultat heraus, dafs bei der Flamme des untersuchten Brenners dem Gase von innen fast ganz genau $^1/_3$ des Sauerstoffs (resp. der Luft) zugeführt wird, welcher zur Verbrennung desselben erforderlich ist.

Ich habe schliefslich noch nach dem Verfahren in Bunsen's gasometrischen Methoden (S. 247 ff.) Verbrennungswärme und Verbrennungstemperatur für den vorliegenden Fall berechnet. Es ergiebt sich danach, wenn g das Gewicht jedes Gases, w die Verbrennungswärmen der Gemengtheile, W die Verbrennungswärme des ganzen Gasgemenges bezeichnet :

Vor der Verbrennung :

	Vol.	g	w*)	wg
Sauerstoff . .	42,85	6,128	0	0
Elayl	1,67	0,209	11640	2433,0
Ditetryl . . .	0,76	0,190	11529	2191,0
Kohlenoxyd .	2,73	0,342	2403	821,8
Wasserstoff .	11,94	0,107	34462	3687,4
Grubengas . .	12,97	0,928	13063	12123,0
Stickstoff . .	163,38	20,530	0	0
		Σg = 28,434		Σgw = 21256,2

*) Nach Favre und Silbermann.

$$W = \frac{\Sigma gw}{\Sigma g} = 747,3.$$

Nach der Verbrennung :

(wenn p das Gewicht, s die specifische Wärme der einzelnen Gase bezeichnet)

	p	s	sp
Kohlensäure . .	4,343	0,2164	0,9399
Wasserdampf . .	3,564	0,4750	1,6920
Sauerstoff . . .	20,530	0,2440	5,0090
	$\Sigma p = 28,437$		$\Sigma ps = 7,6409.$

$$S = \frac{\Sigma ps}{\Sigma p} = 0,26869.$$

Die Verbrennungstemperatur ist also $\frac{W}{S} = 2781^0$ C.

Heidelberg, Juli 1859.

Ueber einige Selenmetalle;

von *G. Little* *).

Für die Darstellung der folgenden Selenmetalle wurde im Allgemeinen von der Voraussetzung ausgegangen, dafs sie analoge Zusammensetzung, wie die Schwefelverbindungen derselben Metalle, haben möchten.

Selennickel. — In eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas wurden 5 Grm. Selen gebracht, davor 2,25 Grm. Nickel in dünner Schichte; das Metall wurde zum Rothglühen erhitzt, dann das Selen in Dampf verwandelt. Bei dem Zutritt des Selendampfes zu dem glühenden Nickel trat unter Feuer-

*) Im Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation : On selenium and some of the metallic seleniets; Göttingen 1859.

erscheinung Verbindung ein. Das so erhaltene Selennickel ist ein silberweifser, matt metallglänzender Körper, welcher an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändert, bei starkem Erhitzen Selendämpfe ausgiebt, durch Wasser und durch verdünnte oder concentrirte Salzsäure nicht angegriffen wird, durch Salpetersäure langsam, durch Königswasser vollständig gelöst wird; es schmilzt bei starker Glühhitze; es ist krystallinisch (Tetraëder, Octaëder und Würfel schienen bemerkbar zu sein), spröde, von unebenem Bruch, von 8,462 spec. Gewicht; es ist nicht magnetisch. Seine Zusammensetzung ist NiSe (gefunden 43,23 pC. Ni; berechnet 42,88). Wird es mit Borax in einem hessischen Tiegel geschmolzen, so erhält man eine schöne goldgelbe metallische Masse mit gestreifter Oberfläche.

Selenkobalt. — Bei der Einwirkung von Selendampf auf glühendes Kobalt in einer Wasserstoffatmosphäre (sich bildendes Selenwasserstoffgas wird theilweise durch das Kobalt zersetzt, theilweise entweicht es) entsteht Selenkobalt, eine spröde Masse von 7,647 spec. Gewicht und der Zusammensetzung CoSe (gefunden 42,31, berechnet 42,88 pC. Co); es ist bei sehr starker Hitze schmelzbar; unter Borax geschmolzen gab es eine gelbe krystallinische metallische Masse.

Seleneisen. — Berzelius' Angaben folgend wurde Selendampf über feinen Eisendraht geleitet und die so erhaltene spröde, noch die Form des Drahts zeigende Substanz mit einem Ueberschufs von Selen in einem hessischen Tiegel mit Borax geschmolzen. Es resultirte eine metallisch aussehende, graulich-gelbe, leicht pulverisirbare, an der Luft sich verändernde Masse von unebenem Bruch und 6,38 spec. Gewicht, die mit Salzsäure eine Lösung von Eisenchlorid gab, mit verdünnter Salpetersäure behandelt den Geruch nach Selenwasserstoff erkennen liefs, mit concentrirter Salpeter-

säure eine gelbe Lösung gab; ihre Zusammensetzung war Fe_2Se_3 (gefunden 32,15, berechnet 32,20 pC. Fe).

Selencadmium. — Erhitztes Cadmium verbindet sich mit Selendampf unter Feuererscheinung. Es entsteht eine goldgelbe, metallischglänzende Verbindung von krystallinischer Structur, die mit Borax geschmolzen eine graulich-schwarze, blätterige und krystallinische, leicht pulverisirbare Masse gab. Das spec. Gewicht wurde = 8,789, die Zusammensetzung zu CdSe bestimmt (gefunden 56,76, berechnet 57,57 pC. Cadmium).

Selenzinn. — Zinnselenid bildet sich bei der Fällung von Zinnchlorid mittelst Selenwasserstoff. Selendampf verbindet sich mit geschmolzenem Zinn unter Erglühen zu einer zinnweifsen Masse mit Metallglanz und muscheligem Bruch, welche leicht schmilzt, durch Salzsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure leicht zersetzt, durch Königswasser leicht gelöst wird; sie ist auch Zinnselenid $SnSe_2$ (gefunden 43,71, berechnet 42,79 pC. Sn) und ergab das spec. Gew. = 5,133.

Selenwismuth. — Die in der Hitze unter Feuererscheinung gebildete Verbindung, welche schon Berzelius als eine silberweifse Masse mit krystallinischem Bruche beschrieb, wird durch Salzsäure nicht angegriffen, ist in verdünnter Salpetersäure nur wenig, in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser leicht und vollständig löslich. Sie ergab das spec. Gewicht = 7,406 und annähernd die Zusammensetzung $BiSe_3$ (gefunden 66,79, berechnet 63,82 pC. Bi).

Selenkupfer. — Das bei dem Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mittelst Selenwasserstoff sich bildende Einfach-Selenkupfer läfst sich auch auf trockenem Wege erhalten. Bei dem Ueberleiten von Selendampf über erhitztes Kupferblech bildete sich eine grünlich-schwarze krystallinische Masse von 6,655 spec. Gewicht und der Zusammensetzung CuSe (gefunden 44,03, berechnet 44,64 pC. Cu).

Selenquecksilber. — Bei Wiederholung der Berzelius'schen Versuche über Selenquecksilber wurde, durch Erhitzen von Quecksilber mit Selen, eine zu purpurfarbig oder violett glänzenden regulären Krystallen sublimirbare Verbindung erhalten, die das spec. Gewicht = 8,877 und die Zusammensetzung Hg_2Se ergab (gefunden 83,76, berechnet 83,62 pC. Quecksilber).

Selenblei. — Für künstlich dargestelltes Selenblei wurde das spec. Gewicht 8,154 bei einer der Formel PbSe nahe kommenden Zusammensetzung (gefunden 71,0, berechnet 72,72 pC. Pb) bestimmt.

Selenarsen. — Durch Erhitzen von Arsen mit geschmolzenem Selen wurde Selenarsen in Form einer metallglänzenden spröden, leicht zu schwarzem Pulver zerreibbaren Masse erhalten, welche das spec. Gewicht = 4,752 und 57,00 pC. Arsen auf 43,03 Selen ergab (für $AsSe_3$ berechnen sich 38,94 pC. Arsen und 61,06 pC. Selen).

Ueber die Erkennung und Bestimmung des Phosphors und der phosphorigen Säure bei Vergiftungen;

von Prof. Dr. *Scherer.*

In Folge einer seit zwei Jahren in Bayern bestehenden Einrichtung, nach welchen sämmtliche in das Gebiet der Strafrechtspflege fallenden chemischen Untersuchungen bei den drei Medicinalcomitéen des Königreichs, welche aus den einschlägigen Professoren der medicinischen Facultäten der drei Landesuniversitäten gebildet sind, vorgenommen werden müssen, ist mir vielfache Gelegenheit geworden, über die

Wirkungen und die Nachweisung des Phosphors Erfahrungen zu sammeln.

Aufser einer gröfseren Anzahl von Phosphorvergiftungen bei Hausthieren, mehreren versuchten Vergiftungen bei Menschen, kamen ein oder zwei Fälle zur Untersuchung, wo der Tod bei Menschen in Folge von Phosphorvergiftung eintrat.

Der erste Fall dieser Art, ausgeführt von einem Manne an seiner Frau, fand durch eine, sowohl nach den Resultaten der chemischen Analyse, als nach den Ergebnissen der strafrechtlichen Untersuchung gleichmäfsig constatirte Quantität von 30 bis 40 Stück Zündhölzchen statt, deren Köpfchen etwa $1^1/_2$ Minuten lang in warme Milch getaucht worden waren, wodurch ihre Zündmasse sich ablöste und von der Milch aufgenommen wurde. Der Tod der vorher ganz gesunden Frau erfolgte binnen zweimal 24 Stunden. 30 bis 40 Stück Zündhölzchen enthalten kaum $^1/_2$ Gran Phosphor. Ein Beweis von der furchtbaren Giftigkeit dieses Stoffes im aufgelösten oder fein zertheilten Zustand.

Im zweiten Falle wurde ein Säugling von seiner Mutter dadurch vergiftet, dafs ihm dieselbe in den sogenannten „Schnuller“ oder „Schlutzer“ Phosphorbrei einfüllte. Wie viel das Kind genofs, konnte ich nicht ermitteln. Nach den Ergebnissen der Analyse des Magens, Darms, der Excremente u. s. w. zu urtheilen kann aber die eingeführte Menge auch in diesem Falle nur eine sehr geringe gewesen sein.

In sämmlichen Fällen gelang es, die Anwesenheit von nichtoxydirtem Phosphor nachzuweisen und mehreremal auch denselben noch in Substanz darzustellen. Ich bediente mich hierzu meistens des von Mitscherlich angegebenen sehr zweckmäfsigen Verfahrens, jedoch mit der Modification, dafs ich den ganzen Apparat zuerst mit Kohlensäure anfüllte und durch dieselbe die atmosphärische Luft verdrängte. Dieses kann einfach dadurch geschehen, dafs man in den die

Schwefelsäure und die zu prüfenden Flüssigkeiten (Mageninhalt, Speisen, Kaffee u. s. w.) enthaltenden Glaskolben vor dem Kochen einige Stückchen Kalkspath wirft, und die Destillationsröhre in dem vorgeschlagenen Glasfläschchen in etwas destillirtes Wasser ausmünden läfst.

Der Nutzen dieses Verfahrens ist klar. Man erhält zwar nicht, wie ohne Kohlensäure, leuchtende Dämpfe in dem Destillationsrohre, dafür aber den vorhandenen Phosphor vollständiger und nur zu einem geringen Theile in phosphorige Säure verwandelt in dem vorgeschlagenen Wasser. Dieses Wasser leuchtet beim gelinden Bewegen in einem dunklen Raume sehr stark, und enthält bei nicht zu unbedeutenden Mengen vorhanden gewesenen Phosphors zahlreiche kleine Kügelchen von Phosphor, die durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zusammengeschmolzen werden können.

Im Falle eine quantitative Bestimmung des Phosphors nöthig wäre, kann durch Einleiten von reinem überschüssigem Chlorgas der Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt und diese dann nach bekannten Methoden bestimmt werden. Sollte die Menge des noch im nichtoxydirten Zustande vorhanden gewesenen Phosphors zu gering gewesen sein, als dafs Phosphorkügelchen erhalten werden könnten, so zeigt sich doch noch das Leuchten des Destillates im Dunkeln. Auch giebt dasselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt die bekannte schwärzliche Reduction von Silber oder Phosphorsilber, wodurch gleichfalls die Diagnose vorhanden gewesenen Phosphors gesichert ist.

Auf ein weit einfacheres und ganz zuverlässiges Verfahren kam ich erst in der jüngsten Zeit.

Der Phosphor verdampft bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses geschieht aber selbst unter Flüssigkeiten, und letztere schwängern sich dabei allmälig mit Phosphordampf. Dieser mit atmosphärischer Luft in Berüh-

rung diffundirt theilweise in dieselbe, und zwar je nach der wechselnden Temperatur und Berührung mit mehr oder minder schnell erneuerten Luftschichten mehr oder weniger, wobei er sich dann wahrscheinlich erst in phosphorige Säure umwandelt. Daher rührt der starke Phosphorgeruch, den Wasser, in welchem Phosphor gelegen hat, verbreitet. Hängt man über einer solchen Phosphordampf enthaltenden Flüssigkeit bei gewöhnlicher, oder mäfsig erhöhter Temperatur einen Streifen Papier auf, den man zuvor mit einigen Streifen oder Punkten einer salpetersauren Silberlösung gezeichnet hat, so wird in kurzer Zeit das Silber schwärzlich reducirt. Die geringste Menge nichtoxydirten Phosphors kann auf diese Weise noch nachgewiesen werden. Die Zündmasse eines einzigen Zündhölzchens in einer halben Unze Wasser oder Milch zertheilt und in ein kleines Fläschchen oder Kölbchen gebracht giebt noch nach 3 bis 4 Tagen reichliche und deutliche Reactionen. Die Masse eines Zündhölzchens enthält aber durchschnittlich nur $^1/_{100}$ Gran Phosphor. Hat man daher Speisen, Kaffee, Inhalt des Magens u. s. w. auf Phosphor zu untersuchen, so bringt man dieselben mit so viel destillirtem Wasser versetzt, dafs das Ganze eine dünnflüssigen Brei bildet, in einen Glaskolben, fügt hierauf etwas reine Schwefelsäure zu, klemmt mittelst eines lose schliefsenden Korkes zuerst einen Papierstreifen, der mit einer schwach alkalisch gemachten Nitroprussidnatriumlösung schwach befeuchtet ist, ein, und beobachtet, ob sich Bläuung an dem Papierstreifen einstellt. Die geringste Spur von Schwefelwasserstoff, die sich entwickelt, wird sich durch die eintretende Bläuung des Nitroprussidkaliums kund geben. Auch Bleizuckerlösung auf Papier wird in diesem Falle geschwärzt werden.

Tritt dagegen keine Reaction auf Schwefelwasserstoff ein, dann ist die oben geschilderte Schwärzung des mit Silberlösung befeuchteten Papierstreifens, wozu man am besten

etwas schwedisches Filtrirpapier verwendet, um so beweisender.

Tritt die Schwärzung der Silberlösung am Papiere rasch und intensiv ein, was durch *gelindes* Erwärmen der Masse des Kolbens im Wasser- oder Sandbade beschleunigt wird, und kann in Folge dessen eine gröfsere Menge von Phosphorsilber durch Einhängen mehrerer mit der Silberlösung vollständig imprägnirter Papierstreifen erhalten werden, so wird man durch Behandlung der Papierstreifen mit Chlorwasser oder Königswasser, Abfiltriren des entstandenen Chlorsilbers und Eindampfen des Filtrates im Wasserbade einen Rückstand erhalten, welcher entweder die Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, oder doch wenigstens die von gelbem phosphormolybdänsaurem Ammoniak und damit eine ganz sichere Diagnose des Phosphors gestattet.

Mittelst dieses Verfahrens habe ich selbst da noch Phosphor erkennen können, wo die Destillation nach der oben angeführten modificirten Mitscherlich'schen Methode keine Spur von Phosphor mehr erkennen liefs.

Ist dagegen die Menge des unoxydirten Phosphors in dem Untersuchungsobjecte nicht zu gering, dann ist es zweckmäfsig, dem eben beschriebenen, gleichsam nur *als Vorprobe* dienenden Verfahren die Destillation in dem mit Kohlensäure erfüllten Mitscherlich'schen Apparate nachfolgen zu lassen. Man kann dann unter günstigen Umständen selbst bei Anwesenheit von $^1/_4$ Gran Phosphor das Gift noch in Substanz darstellen, was für gerichtliche Untersuchungen stets von Wichtigkeit ist.

Handelt es sich in solchen Fällen, wie dieses meistens der Fall ist, um die quantitative Bestimmung des noch vorhandenen Phosphors im nichtoxydirten Zustande, so verbinde ich mit dem Destillirapparat von Mitscherlich zwei vor-

gelegte, durch eine knieförmig gebogene Glasröhre luftdicht mit einander verbundene Flaschen.

Die eine, zunächst mit dem Destillirapparat verbundene Flasche enthält etwa 1 Zoll hoch destillirtes Wasser und die Röhre des Destillirapparates taucht in dieses Wasser ein. Das zweite, mit diesem ersteren durch die zweimal knieförmig gebogene Glasröhre verbundene Fläschchen enthält eine Auflösung von neutralem oder schwach ammoniakalischem salpetersaurem Silber, und hat die Bestimmung alle jene Phosphordämpfe, die von dem kalt erhaltenen destillirten Wasser nicht absorbirt werden, zu fixiren. Nach beendigter Destillation wird der Apparat auseinander genommen, die Destillationsröhre mit etwas destillirtem Wasser ausgespült, und etwa angesammelter Phosphor durch gelindes Erwärmen des Wassers zu einer Kugel vereinigt. Das über der Phosphorkugel stehende Wasser, oder, im Falle gar kein fester Phosphor erhalten wurde, das nur Phosphordampf und Spuren von phosphoriger Säure enthaltende Wasser wird mit dem Inhalt des zweiten Fläschchens vereinigt, durch gelindes Erwärmen der Mischung Phosphorsilber gebildet, und die ganze Lösung mit Königswasser versetzt abgedampft. Indem man schliefslich das entstandene Chlorsilber abfiltrirt, hat man eine reine saure Lösung von Phosphorsäure, beziehungsweise von phosphorsaurem Ammoniak, in welcher durch Zusatz von Ammoniak und reinem Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia die Phosphorsäure quantitativ bestimmt und auf Phosphor berechnet werden kann.

Es versteht sich von selbst, dafs der etwa unoxydirt erhaltene Phosphor trocken gewogen und dazu gerechnet werden kann. Ebenso mufs natürlich nur ein *ganz reines* salpetersaures Silber u. s. w. zu diesen Versuchen verwendet werden.

In Fällen, wo durch längere Berührung der Phosphor enthaltenden Stoffe mit Luft die Bildung von phosphoriger Säure stattfand, kann auch diese noch nachgewiesen und bestimmt werden, wenn die betreffende Flüssigkeit, oder unter Umständen der Destillationsrückstand von der Prüfung auf Phosphor, in dem Mitscherlich'schen Apparate mit Schwefelsäure und reinem Zink so lange erwärmt wird, als das sich entwickelnde Wasserstoffgas noch Phosphorwasserstoff mit sich führt. Letzteres leitet man zur Fixirung des Phosphors in salpetersaure Silberlösung und verfährt zur Bestimmung des Phosphors wie oben angegeben wurde.

Untersuchungen über organische Metallverbindungen;

von *G. B. Buckton**).

Dritte Abhandlung**).

Bei der Wiederaufnahme meiner Untersuchungen über hierher gehörige Verbindungen habe ich einige bemerkenswerthe Reactionen aufgefunden, welche ich hier in Kürze mittheilen will.

Die Darstellung des Quecksilberäthylids HgC_4H_5, des Zinnäthylids $Sn(C_4H_5)_2$ und des Bleidiäthylids $Pb(C_4H_5)_2$, durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf verschiedene orga-

*) Proceedings of the Royal Society IX, 685.

**) Die vorhergehenden Abhandlungen vgl. in diesen Annalen CVIII, 103 u. CIX, 218. *D. R.*

nische und unorganische Salze, wurde bereits in der zweiten meiner vorhergehenden Mittheilungen beschrieben. Doch konnte ich damals noch nicht mit Sicherheit die Constitution der Verbindungen angeben, welche sich bei der Einwirkung von Säuren auf diese verschiedenen Radicale bilden. Gestützt auf Analysen kann ich nun Folgendes feststellen.

Quecksilberäthylid HgC_4H_5. — Die Reactionen dieser Flüssigkeit sind scharf markirt. Gegen Schwefelsäure und Salzsäure verhält sie sich ganz entsprechend wie das homologe Quecksilbermethylid. Unterstützt man die Einwirkung durch mäfsiges Erwärmen, so tritt 1 Aeq. Aethyl aus, welches sich mit dem in der Säure enthaltenen Wasserstoff vereinigt und Aethylwasserstoff bildet, und andererseits entsteht ein Salz von Quecksilberäthylür $Hg_2C_4H_5$.

Wird das Quecksilberäthylid in Chlorgas getropft, so entzündet es sich und wird es fast vollständig zerstört; wird es aber unter Wasser langsam mit Jod oder Brom gemischt, so ist die Entwickelung von Aethylgas kaum bemerkbar, und Jodäthyl oder Bromäthyl läfst sich durch Destillation erhalten.

$$4(HgC_4H_5) + 2HSO_4 = 2(Hg_2C_4H_5)S_2O_8 + 2(C_4H_5H)$$

Quecksilberäthylid. — Schwefels. Quecksilberäthylür. — Aethylwasserstoff.

$$2(HgC_4H_5) + 2Br = Hg_2C_4H_5Br + C_4H_5Br.$$

Quecksilberäthylid. — Brom-Quecksilberäthylür. — Bromäthyl.

Betrachtungen, welche mit der Dampfdichte des Quecksilberäthylids und des Quecksilbermethylids, wie diese durch den Versuch gefunden wurden, zusammenhängen, scheinen zu der Ansicht hinzuführen, dafs die Formeln aller metallhaltigen organischen Radicale dieser Gruppe eigentlich zu verdoppeln seien. Doch war ich noch nicht im Stande, diese Ansicht durch directe Versuche zu stützen. Zinkäthyl wirkt lebhaft auf Quecksilbermethylür-Salze ein, und wahrscheinlich entsteht dabei ein Körper, welcher Aethyl und Methyl neben

2 Aeq. Quecksilber enthält, $\left.\begin{matrix}HgC_4H_5\\HgC_2H_3\end{matrix}\right\}$. Dieser Körper indeſs, wenn er überhaupt bei dieser Reaction entsteht, spaltet sich bei der Destillation zu Quecksilberäthylid und Quecksilbermethylid. Der Versuch fällt vielleicht günstiger aus, wenn Salze von Zinnmethylid in ähnlicher Weise behandelt werden.

Der electronegative Character der Atomgruppe $C_{2n}H_{2n+1}$ in der Klasse metallhaltiger organischer Verbindungen, zu welcher Zinkäthyl gehört, läſst sich jetzt vielleicht als festgestellt betrachten. Einiges Interesse knüpft sich indessen doch an die Frage, ob das Natrium fähig ist, das Aethyl aus dem Quecksilberäthylid zu verdrängen. Eine Antwort auf diese Frage würde uns Anhaltspunkte gewähren um beurtheilen zu lassen, welche Stellung das Aethyl bezüglich seines electronegativen Verhaltens gegen die eigentlichen Metalle einnimmt.

Bei gewöhnlichen Temperaturen wirkt das Natrium nur langsam auf Quecksilberäthylid ein, aber nach Verlauf einiger Stunden hat sich eine voluminöse graue schwammartige Masse gebildet, während die Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist. Diese schwammartige Masse besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden, und ist geneigt, selbst durch anscheinend ganz geringfügige Einwirkungen zu explodiren. Bei gelinder Erwärmung derselben wird ein rascher Gasstrom entwickelt, welcher nach eudiometrischen Versuchen aus einer Mischung von Aethylengas und Aethylwasserstoffgas besteht, welche beiden Gase offenbar von der Zersetzung eines Doppelmoleculs Aethyl herrühren.

Aus diesem Versuche möchte sich schlieſsen lassen, daſs Aethyl, Methyl u. s. w. in diesen Radicalen sich noch gegen Quecksilber negativ verhalten, und daſs somit keineswegs, was Wanklyn *) vermuthete, Quecksilber, Kupfer u. s. w.

---

*) Diese Annalen CVIII, 78.

das Aethyl im Natriumäthyl ausscheiden und ersetzen können. Mit mehr Wahrscheinlichkeit wäre vielleicht anzunehmen, dafs bei dieser Reaction zuerst Natriumäthyl entstehe :

$$HgC_4H_5 + Na = NaC_4H_5 + Hg,$$

welches dann bei dem Erwärmen zersetzt wird :

$$2(NaC_4H_5) + 2Hg = 2NaHg + C_4H_4 + C_4H_5H;$$

wobei angenommen wird, das Quecksilber verhalte sich bei dieser Reaction indifferent und übe keinen Einflufs auf die Zersetzung aus.

Zinnäthylid $Sn(C_4H_5)_2$. — Die Unsicherheit bezüglich einiger der Formeln der Stannäthylverbindungen hat wohl grofsentheils ihren Grund in der Art und Weise, wie Löwig sie zu sondern suchte. Strecker hat in der neueren Zeit gezeigt, wie mehrere dieser Verbindungen sich mit Wahrscheinlichkeit auf die Typen der unorganischen Oxyjodide und Oxychloride des Zinns beziehen lassen.

Die folgenden Versuche wurden unternommen in der Voraussetzung, dafs die reinen Stannäthylsalze sich vortheilhafter durch directe Einwirkung auf das Radical möchten darstellen lassen.

Das Zinnäthylid $Sn(C_4H_5)_2$ verliert, wie das Quecksilberäthylid, bei dem Digeriren mit concentrirten Säuren 1 Aeq. Aethyl. Die Einwirkung geht indefs bei Anwendung von Salzsäure nur sehr langsam vor sich; zuerst wird ein öliger, ungemein stechend riechender Körper gebildet; zuletzt wird jedoch eine Chlorverbindung von der Formel SnC_4H_5Cl erhalten. Dieses Salz bildet schöne harte Krystalle, die in Wasser löslich und im reinen Zustande fast geruchlos sind. Rascher erhält man diese Chlorverbindung in der Art, dafs man das Radical tropfenweise zu einer unter Wasser befindlichen Schichte Brom setzt, bis dieses entfärbt ist; die wässerige Lösung wird dann mittelst Kali zersetzt, welches Stannäthyl-

Oxyd in Form eines weifsen Pulvers fällt, welches leicht zu reinen Stannäthylsalzen umgewandelt werden kann.

Ueber die Löslichkeit dieser Salze in wässerigem Kali haben Löwig und Frankland abweichende Angaben gemacht, und ebenso darüber, ob sie riechend oder geruchlos sind. Das Wahre ist, dafs, wenn die Salze nicht aus dem Oxyd selbst dargestellt sind, sie fast immer noch mit der oben erwähnten öligen Chlorverbindung verunreinigt sind, deren Oxyd in Kali löslich ist. Da alkalische Flüssigkeiten auf das Stannäthyl-Oxyd nicht einwirken, so lassen sich diese beiden Oxyde ohne Schwierigkeit von einander trennen.

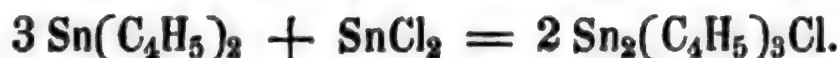
Das lösliche Oxyd läfst sich aus den alkalischen Lösungen durch Destillation erhalten. Es geht mit Wasserdampf in Form eines ungemein ätzenden und stechenden Oels über, welches Lackmus bläut und alle die Eigenschaften einer starken Base hat. Wasser löst es in mäfsiger Menge, scheidet es aber auf Zusatz von Kochsalz wieder aus. Ganz frei von Wasser erstarrt die ölige Base zu einer krystallinischen Masse.

Dieses Oxyd bildet mit Säuren bestimmte Salze, welche alle mehr oder weniger stechend riechen. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Jodwasserstoffsäure entstehen unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Substanzen, aber mit Schwefelsäure entsteht ein in schönen farblosen Krystallen zu erhaltendes Salz, das bei der Analyse die Zusammensetzung $Sn_2C_{12}H_{15}SO_4$ oder $Sn_2(C_4H_5)_3SO_4$ ergab. Diese Verbindung könnte als *schwefelsaures Zinnsesquiäthylid**) bezeichnet werden. Sie hat in bemerkenswerthem Grade die ungewöhnliche Eigenschaft, in kaltem Wasser löslicher zu sein als in heifsem. Eine kalt gesättigte Lösung wird durch Erwärmen bis etwas unter den Siedepunkt zu einer halbfesten Masse.

---

*) Buckton schlägt die Bezeichnung *sulfate of distannic triethyl* vor. *D. R.*

Die Betrachtung, wie man sich die eben angegebene Formel entstanden denken könne, kann vermuthen lassen, diese Körper seien entweder Doppelsalze, bestehend aus 1 Aeq. Zinnäthylid mit 1 Aeq. eines Salzes SnC_4H_5X, oder aber, 2 Aeq. des Zinnsesquiäthylid-Salzes entstehen aus 3 Aeq. Zinnäthylid und 1 Aeq. eines unorganischen Salzes SnX_2:



$$3\,Sn(C_4H_5)_2 + SnCl_2 = 2\,Sn_2(C_4H_5)_3Cl.$$

Der Versuch ergab, dafs die in der ersteren Voraussetzung genannten Körper sich zwar mischen, aber, bei gemäfsigteren Wärmegraden mindestens, sich nicht mit einander chemisch vereinigen. Die in der zweiten Voraussetzung genannten Körper hingegen wirken lebhaft auf einander ein und verbinden sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Zinnchlorid bildet mit Zinnäthylid eine ölige Substanz, welche hauptsächlich aus Chlor-Zinnsesquiäthylid besteht, aus welchem durch Behandlung mit Kali u. s. w. weitere entsprechende Salze leicht dargestellt werden können.

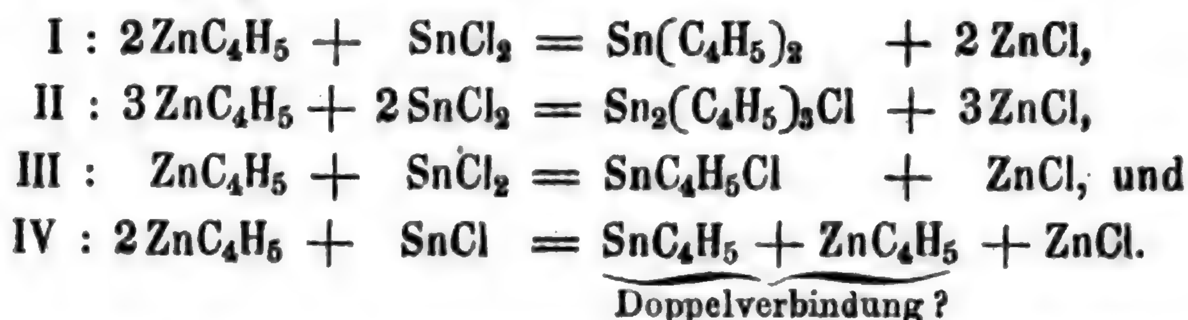
Jod-Zinnsesquiäthylid findet sich oft unter den Producten der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl. Es ist wahrscheinlich identisch mit der von Riche und Cahours beschriebenen ölartigen Substanz, von welcher diese Chemiker angeben, dafs sie stechend wie Senföl rieche.

Diese Salze sind auch als identisch zu betrachten mit denjenigen, welche Löwig als Methstannäthyl-Salze beschrieben hat. Sie werden bei der Einwirkung von Zinkäthyl zu Zinnäthylid.

Die Anwesenheit des Jod-Zinnsesquiäthylids unter den bei Löwig's Versuchen erhaltenen organischen Zinnverbindungen läfst sich leicht erklären, wenn man annimmt, dafs die Jodide durch die angewendete Legirung von Zinn und Natrium nur unvollständig reducirt worden seien.

Das Verhalten des Zinkäthyls gegen die Chloride des Zinns läfst sich, Schritt für Schritt, durch folgende Gleichungen

ausdrücken, wobei angenommen wird, dafs das Zinnsalz zu dem Zinkäthyl gesetzt werde :



$$\text{I} : 2\,ZnC_4H_5 + SnCl_2 = Sn(C_4H_5)_2 + 2\,ZnCl,$$

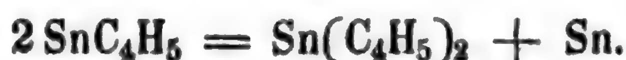
$$\text{II} : 3\,ZnC_4H_5 + 2\,SnCl_2 = Sn_2(C_4H_5)_3Cl + 3\,ZnCl,$$

$$\text{III} : ZnC_4H_5 + SnCl_2 = SnC_4H_5Cl + ZnCl, \text{ und}$$

$$\text{IV} : 2\,ZnC_4H_5 + SnCl = \underbrace{SnC_4H_5 + ZnC_4H_5}_{\text{Doppelverbindung ?}} + ZnCl.$$

Es ist mir nicht gelungen, bei dem durch die letzte Gleichung dargestellten Vorgang das Stannäthyl (Zinnäthylür, SnC_4H_5) von dem überschüssigen Zinkäthyl in genügender Weise zu trennen. Auf Zusatz von Wasser wird viel Wärme entwickelt und Zinn im metallischen Zustande ausgefällt.

Auch bei der Destillation wird das Stannäthyl in ähnlicher Weise zersetzt :



$$2\,SnC_4H_5 = Sn(C_4H_5)_2 + Sn.$$

Bleidiäthylid $Pb(C_4H_5)_2$. — In dem oben erwähnten Aufsatz habe ich angegeben, welche Schwierigkeiten mich früher dieses bleihaltige Radical im reinen Zustande nicht erhalten liefsen. Eine dieser Schwierigkeiten beruhte darauf, dafs diese Verbindung sich schon unter ihrem Siedepunkt plötzlich zersetzt. Dieselbe läfst sich indessen vollständig in der Art vermeiden, dafs man die Destillation im leeren Raum oder doch unter gemindertem Luftdruck vor sich gehen läfst. Die organische Metallverbindung destillirte ohne Zersetzung unter einem Druck von 7,5 Zoll Quecksilberhöhe bei 152° C. über. Die Erniedrigung des Siedepunktes, welcher unter gewöhnlichem Luftdruck einige Grade über 200° C. zu liegen scheint, ist sehr erheblich.

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, welche zu der Formel PbC_8H_{10} oder $Pb(C_4H_5)_2$ führen.

Das Bleidiäthylid ist eine klare farblose Flüssigkeit von 1,62 spec. Gewicht. Es brennt mit orangefarbener, blafsgrün

gesäumter Flamme, und verbreitet während des Brennens viel Bleioxyd.

Die Salze, welche bisher mittelst dieses Radicals dargestellt wurden, scheinen dem Typus der Sesquioxyde anzugehören. Leitet man einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffgas über jenes Radical, so wird Aethylwasserstoff entwickelt und Chlor-Bleisesquiäthylid gebildet :

$$2\,Pb(C_4H_5)_2 + HCl = Pb_2(C_4H_5)_3Cl + C_4H_5H.$$

Diese Chlorverbindung ist ein schöner krystallinischer Körper, welcher lange Nadeln bildet, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und sich dann entzünden, wobei sie die characteristische Bleiflamme zeigen.

Das Oxyd des Bleisesquiäthylids läfst sich erhalten durch Erhitzen eines der entsprechenden Salze mit starker Kalilauge, oder durch Behandeln einer Lösung der Chlorverbindung mit Silberoxyd. Es ist ein krystallinischer Körper, welcher bei gelindem Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt.

Wird Schwefelsäure mit einer warmen Lösung der Chlorverbindung gemischt, so bildet sich ein reichlicher Anschufs asbestartiger Nadeln. Das schwefelsaure Salz kann auch erhalten werden durch Neutralisation einer Lösung des Oxydes, oder durch Einwirkung von schwefelsaurem Silber auf die Chlorverbindung. Die Analyse ergab für es Zahlen, welche der Formel $Pb_2C_{12}H_{15}SO_4$ oder $Pb_2(C_4H_5)_3SO_4$ entsprechen.

Alle Salze des Bleisesquiäthylids sind flüchtig, und ihre Dämpfe greifen die Augen und die Schleimhaut des Halses an. In dieser Beziehung verhalten sie sich wie die ihnen homologen Substanzen der Zinnreihe.

Am Schlusse dieser Mittheilung will ich nur noch meine Ansicht aussprechen, dafs hier noch ein weites Feld für die Untersuchung vorliegt, und dafs ich eben mit einigen Versuchen beschäftigt bin, welche wohl noch weiteres Licht auf diese merkwürdigen Substanzen werfen werden.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Zweite Abhandlung **).

Der Phosphor und das Arsen haben ein grofses Bestreben, mit verschiedenen einfachen Körpern Verbindungen von der Form

$$PX_3 \quad AsX_3$$
$$PX_5 \quad \text{und} \quad AsX_5$$

zu bilden, wo X einen einzigen Körper oder auch eine Gruppe verschiedener Substanzen Y, Y′, Y″ u. s. w. bedeuten kann. Vereinigt man also mit dem Phosphor oder mit dem Arsen 1 oder 2 Molecule des Körpers X, so werden die so entstehenden Verbindungen

PX, PX_2 u. s. w.

sich noch mit 2 respect. mit 1 Mol. anderer Körper zur Bildung von Verbindungen von der Form PX_3, oder mit 4 respect. mit 3 Mol. dieser anderen Körper zur Bildung von Verbindungen von der Form PX_5 vereinigen können. So erhält man die Verbindungen :

PCl_3O_2; PCl_3S_2; PO_3S_2 u. s. w., und ebenso AsO_3S_2 u. s. w.

Functionirt der Körper X, welchen man mit dem Phosphor oder Arsen vereinigt, in chemischer Beziehung ähnlich wie der Wasserstoff, und geht er nicht in einem solchen Verhältnifs in die Verbindung ein, dafs er Sättigung bewirkt, so mufs die so sich bildende Verbindung noch fähig sein, sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel u. a. zu bestimmten Ver-

*) Compt. rend. XLIX, 87.

**) Die erste Abhandlung vgl. diese Annalen CXI, 236.

bindungen zu vereinigen, ebenso wie diefs ein unzerlegbarer Körper thun würde, und sie wird sich selbst aus den so entstandenen complicirteren Verbindungen unter dem Einflufs passend gewählter Agentien wieder unverändert abscheiden. Die neue Subsanz, welche mit diesen, sie den unzerlegbaren Substanzen an die Seite stellenden Eigenschaften begabt ist, tritt somit als ein wahres Radical auf.

Erhitzt man Verbindungen von Arsen und Zink (oder Cadmium) mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 175 bis 180°, so verschwindet das Jodmethyl vollständig und man erhält eine feste zusammenhängende Masse von graulicher Farbe, die sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht auflöst. Bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung bilden sich schöne farblose glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung

$$C_8H_{12}ZnAsJ_2 = C_8H_{12}AsJ, ZnJ$$

$$C_8H_{12}CdAsJ_2 = C_8H_{12}AsJ, CdJ$$

ausdrücken läfst.

Setzt man die Zinkverbindung zu siedender Kalilauge, so scheidet sich ein schweres, bei dem Erkalten erstarrendes Oel ab. Wird die Masse gepulvert 24 Stunden lang an der Luft stehen gelassen, so wird das ihr noch beigemengte Kali zu kohlensaurem Salz, und behandelt man nun das Product mit wasserfreiem Alkohol und läfst die Lösung verdunsten, so erhält man eine in schönen farblosen Prismen krystallisirende Substanz, die Nichts Anderes als Jod-Arsenmethylium ist. Die Kalilauge enthält Zinkoxyd gelöst, welches man durch Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure und Fällen mittelst kohlensauren Natrons leicht für sich erhalten kann.

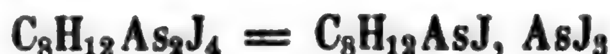
Wendet man Jodäthyl an der Stelle des Jodmethyls an, so erhält man schöne krystallisirbare Verbindungen, die mit den im Vorstehenden erwähnten isomorph sind und deren Zusammensetzung sich durch die Formeln

$$C_{16}H_{20}ZnAsJ_2 = C_{16}H_{20}AsJ, ZnJ$$

$$C_{16}H_{20}CdAsJ_2 = C_{16}H_{20}AsJ, CdJ$$

ausdrücken läfst.

Mit freiem Arsen und Jodmethyl oder Jodäthyl erhält man in gleicher Weise:



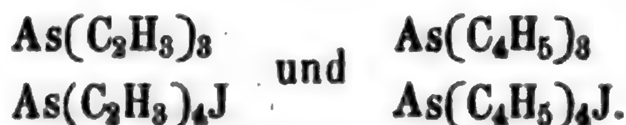
$$C_8H_{12}As_2J_4 = C_8H_{12}AsJ, AsJ_3$$

$$C_{16}H_{20}As_2J_4 = C_{16}H_{20}AsJ, AsJ_3.$$

Bei der Behandlung mit heifser concentrirter Kalilauge spalten sich diese Verbindungen in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden unter Bildung von arsenigsaurem Kali, Jodkalium und Jod-Arsenmethylium oder Jod-Arsenäthylium.

Dampft man, statt in der eben angegebenen Weise zu verfahren, das Gemenge zur Trockne ein und unterwirft es in einem vorher mit einem indifferenten Gase gefüllten Apparat der Destillation, so sammelt sich in der Vorlage ein öliges Product, dessen Geruch an den des Arsenwasserstoffs erinnert, und welches reines Arsentrimethyl oder Arsentriäthyl ist.

Die in der oben beschriebenen Weise darzustellenden Doppeljodüre eignen sich am besten zur Bereitung der Verbindungen:



$$As(C_2H_3)_3 \quad As(C_4H_5)_3$$
$$\text{und}$$
$$As(C_2H_3)_4J \quad As(C_4H_5)_4J.$$

Behandelt man das Arsentrimethyl mit Jodäthyl und das Arsentriäthyl mit Jodmethyl, so werden die Mischungen bald zu festen Massen und man erhält krystallisirbare Verbindungen, die mit dem Jod-Arsenmethylium und dem Jod-Arsenäthylium ganz isomorph sind und deren Zusammensetzung durch die Formeln

$$As(C_2H_3)_3(C_4H_5)J \text{ und } As(C_4H_5)_3(C_2H_3)J$$

ausgedrückt wird.

Das reine Arsentrimethyl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter 100° siedet. Es bildet mit

Sauerstoff eine sehr zerfliefsliche Verbindung, die bei längerem Stehen im leeren Raum in schönen, an der Luft alsbald zerfliefsenden Krystallen erhalten werden kann. Es vereinigt sich leicht mit Schwefel, unter Bildung prächtiger farbloser Prismen, welche man von besonderer Schönheit und Gröfse erhält, wenn man die wässerige oder die alkoholische Lösung langsam verdunsten läfst. Es verbindet sich ebenso mit Jod und mit Brom. Die Zusammensetzung dieser verschiedenen Verbindungen ist gegeben durch die Formeln :

$As(C_2H_3)_3O_2$

$As(C_2H_3)_3Br_2$

$As(C_2H_3)_3S_2$

$As(C_2H_3)_3J_2$.

Das krystallisirte Phosphorzink, das man durch Erhitzen von Zink in Phosphordämpfen, die durch einen Wasserstoffstrom zugeführt werden, bis das Zink Nichts mehr weiter aufnimmt, erhält, verhält sich gegen Jodmethyl und Jodäthyl bei 180° ganz entsprechend, wie das Arsenzink, und giebt ähnliche Producte. Zieht man die in den Glasröhren enthaltene Masse mit siedendem Alkohol aus und dampft die Lösung im Wasserbad ein, so scheiden sich gelbliche, schwammartig aussehende Producte ab. Werden die letzteren wiederum mit einer kleinen Menge verdünnten Alkohols behandelt, so erhält man eine Lösung, welche bei dem Stehen im leeren Raum über einer Wasser absorbirenden Substanz schöne amberfarbige Krystalle giebt, die mit den durch das Arsenzink gelieferten isomorph sind. Werden diese Krystalle mit heifser Kalilauge behandelt, so scheiden sich schwere, bei dem Erkalten erstarrende, in Alkohol leicht lösliche Oele ab, und aus dieser Lösung krystallisiren bei dem Verdunsten derselben schöne farblose Nadeln, die Nichts Anderes als Jod-Phosphäthylium oder Jod-Phosphomethylium, $P(C_4H_5)_4J$ oder $P(C_2H_3)_4J$, sind. Diese Producte zersetzen sich bei der Destillation wie die vorhergehenden und es gehen flüchtige Flüssigkeiten über, welche Trimethylphosphin und Triäthylphosphin sind. Letztere

Substanzen erhitzen sich stark, wenn man sie mit Jodmethyl oder Jodäthyl mischt, und es bilden sich dabei wieder die Verbindungen $P(C_2H_3)_4J$ und $P(C_4H_5)_4J$.

Jodäthyl und Jodmethyl wirken, wenn in zugeschmolzenen Gefäfsen mit freiem Antimon oder der Verbindung von Antimon und Zink erhitzt, lebhaft darauf ein. Die dabei sich bildenden Producte liefern bei der Destillation mit Stücken Kalihydrat Stibäthyl, aber bei ihrer zähflüssigen Beschaffenheit und der Unmöglichkeit, sie zu reinigen, liefs sich ihre Zusammensetzung nicht ermitteln.

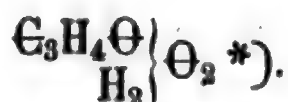
Aus den im Vorstehenden angeführten Thatsachen geht hervor, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl und den Körpern aus der Familie des Phosphors sich vorzugsweise die Jodverbindungen des Phosphäthyliums, Arsenäthyliums u. s. w. zu bilden suchen, Verbindungen von den Formeln RMe_4J, RAe_4J....., welche auf die allgemeine Form RX_5 zu beziehen sind.

Neue Untersuchungen über die Milchsäure;

von *A. Wurtz* *).

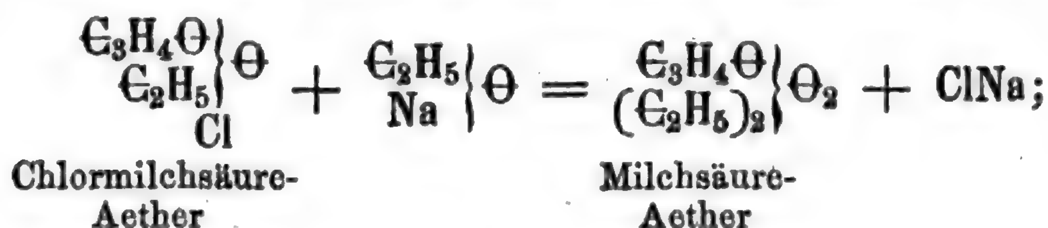
Da ich bei der langsamen Oxydation des Propylglycols Milchsäure erhielt, glaubte ich, diese beiden Körper stehen unter einander in derselben Beziehung, wie Alkohol und Essigsäure, und die Milchsäure sei zu betrachten als eine zweibasische Säure von der Form

*) Compt. rend. XLVIII, 1092.



Die Thatsachen, welche ich hier darlegen will, unterstützen diese Betrachtungsweise bezüglich der zweibasischen Natur der Milchsäure. Es ist mir nämlich gelungen, den zweibasischen Milchsäure-Aether $\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ darzustellen, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff der Milchsäure durch 2 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

Milchsäure-Aether. — Um diesen Aether darzustellen, läfst man auf Natrium-Alkoholat den Chlormilchsäure-Aether einwirken, die Verbindung, welche ich durch Behandlung des Chlorlactyls mit Alkohol erhalten habe und welche Ulrich als identisch mit dem Chlorpropionsäure-Aether nachgewiesen hat. Der Vorgang findet in folgender Weise statt :



er gestattet einen Einblick in die Beziehungen, welche zwischen dem Chlormilchsäure-Aether und dem Milchsäure-Aether und somit der Milchsäure selbst stattfinden.

Im reinen Zustand ist der Milchsäure-Aether eine klare, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei $0^m,757$ Barometerstand bei $156^0,5$ siedet. Sein spec. Gewicht ist bei $0^0 = 0,9203$. Die Dampfdichte wurde $= 5,052$ ge-

---

*) C = 12; H = 1; O = 16. Ich gebrauche die durchstrichenen Zeichen (C und O) für Kohlenstoff und Sauerstoff, um die mehratomige Natur dieser Elemente anzudeuten und um den Uebergang von der früheren Schreibart der Formeln zu der neuen zu erleichtern. Um die Formeln in der früheren Schreibweise zu haben, braucht man nur die Coëfficienten der durchstrichenen Zeichen mit 2 zu multipliciren.

funden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume *) zu 5,054. Die Zusammensetzung ergab sich :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	57,86	57,17	57,17	$Є_7$	57,53
Wasserstoff	9,67	9,60	9,85	H_{14}	9,59
Sauerstoff	—	—	—	Θ_3	32,88
					100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$Є_7H_{14}\Theta_3 = \left.\begin{matrix} Є_3H_4\Theta \\ (Є_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2,$$

welche übrigens auch in der Dampfdichte der Verbindung Bestätigung findet. — Der Milchsäure-Aether ist unlöslich in Wasser, auf dessen Oberfläche er eine ölige Schichte bildet. Sättigt man eine alkoholische Lösung des Milchsäure-Aethers mit Ammoniak und erhitzt die Flüssigkeit mehrere Tage lang im Wasserbad, so wirkt das Ammoniak auf die Elemente des Milchsäure-Aethers ein und es bildet sich ein Amid. Dasselbe krystallisirt in schönen glänzenden Blättern, die schmelzbar und in Wasser und in Alkohol löslich sind. Nach einer damit angestellten Analyse sind diese Krystalle Lactamethan oder Lactaminsäure-Aether :

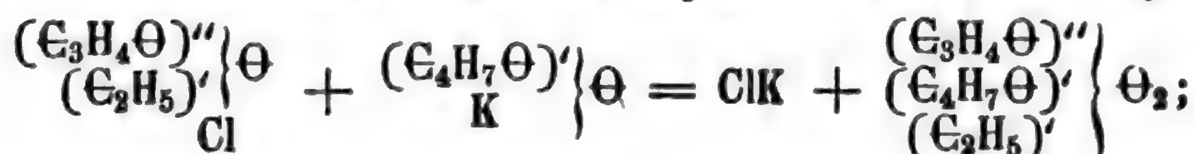
$$Є_5H_{11}N\Theta_2 = \left.\begin{matrix} (Є_3H_4\Theta)''H_2N \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta,$$

welche Verbindung zu der Milchsäure $\left.\begin{matrix} Є_3H_4\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$ in derselben Beziehung steht, wie das Oxamethan oder der Oxaminsäure-Aether $\left.\begin{matrix} (Є_2\Theta_2)''H_2N \\ Є_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$ (B a l a r d) zu der Oxalsäure $\left.\begin{matrix} Є_2\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$. Ich werde auf dieses Amid in einer anderen Mittheilung zurückkommen.

---

*) $H_2\Theta = 18 = 2$ Vol.

Man kennt milchsaure Salze von der Form $\left.\begin{matrix}C_3H_4\Theta \\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, in welchen 2 Aeq. Wasserstoff der Säure durch 2 Aeq. Metall ersetzt sind *). Aber allerdings wird das zweite Aeq. basischer Wasserstoff in der Milchsäure nur schwierig gegen Metall ausgewechselt, eine Eigenthümlichkeit, welche man auch an der zweibasischen Salicylsäure wahrnimmt. Ich vermuthete, dieses zweite Aeq. Wasserstoff möge sich vielleicht leichter gegen ein Säureradical auswechseln lassen. Dem verhält sich auch so; indem ich den Chlormilchsäure-Aether auf eine alkoholische Lösung von buttersaurem Kali einwirken liefs, erhielt ich eine ätherartige Verbindung, die ich als den Aether der *Buttermilchsäure* $\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)'' \\ (C_4H_7\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ betrachte, welche sich von der Milchsäure durch Substitution von 1 Aeq. Butyryl an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff ableitet. Der Buttermilchsäure-Aether bildet sich entsprechend der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)'' \\ (C_2H_5)' \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}(C_4H_7\Theta)' \\ K\end{matrix}\right\}\Theta = ClK + \left.\begin{matrix}(C_3H_4\Theta)'' \\ (C_4H_7\Theta)' \\ (C_2H_5)'\end{matrix}\right\}\Theta_2;$$

er ist eine ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, an Buttersäure erinnernd riechend, von 1,024 spec. Gewicht bei 0°. Er siedet bei 208°. Seine Dampfdichte wurde = 6,731 gefunden; sie berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 6,509. Die Zusammensetzung ergab sich:

	Gefunden			berechnet
Kohlenstoff	56,89	57,93	57,01	57,44
Wasserstoff	8,52	8,41	8,76	8,51
Sauerstoff	—	—	—	34,05
				100,00.

*) Engelhardt und Maddrell; Brüning in diesen Annalen CIV, 192.

Ich betrachte die Buttermilchsäure als eine der Benzoglycolsäure und der Benzomilchsäure von Strecker und Socoloff analoge Verbindung.

Ueber einige neue Derivate des Acetons;

von *C. Friedel* *).

Bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton bilden sich zwei Chlorverbindungen; eine bei 70° siedende, das *Methylchloracetol*, hat die Zusammensetzung $C_6H_6Cl_2$, die andere, gegen 30° siedende, hat die Formel C_6H_5Cl.

Um diese Verbindungen und ihre Beziehungen zu den mit ihnen gleich zusammengesetzten Körpern, dem Propylenchlorür und dem gechlorten Propylen, zu untersuchen, begann ich damit, das Methylchloracetol auf Silbersalze, auf Ammoniak und auf Natrium-Alkoholat einwirken zu lassen. Bei keinem dieser Versuche entstand eine neue Verbindung; das Methylchloracetol spaltete sich einfach zu der Chlorverbindung C_6H_5Cl und Chlorwasserstoff. Dieselbe Spaltung wird noch leichter durch alkoholische Kalilösung bewirkt.

Ich wendete mich nun zu der Verbindung C_6H_5Cl, und liefs die Dämpfe derselben zu Brom treten. Das Brom entfärbte sich und nach dem Waschen mit Kalilösung und fractionirter Destillation erhielt ich eine farblose, schwere, gegen 170° siedende, süfs schmeckende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_5ClBr_2$:

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris; séance du 25. Mars 1859.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	15,06		15,22
Wasserstoff	2,17		2,11
Chlor	15,95	15,70	15,01
Brom	68,13	67,19	67,65.

Die Dampfdichte bestimmte ich = 8,22; sie berechnet sich zu 8,07. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist = 2,064 bei 0⁰.

Wird diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so entsteht eine gegen 105⁰ siedende Substanz von der Zusammensetzung C_6H_4ClBr :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	23,47	22,82
Wasserstoff	2,85	2,58.

Da ich diese Substanz nur in sehr kleiner Menge erhielt, konnte ich sie nicht in vollständigerer Weise untersuchen. Dieselbe Substanz entsteht auch bei der Behandlung der Verbindung $C_6H_5ClBr_2$ mit einem Silbersalz.

Um diese Reihe von Körpern mit den correspondirenden Derivaten des Propylens vergleichen zu können, habe ich mir Propylenchlorür dargestellt. Für diese Verbindung ist der Siedepunkt etwas zu hoch (bei 105⁰) angegeben worden. Fast reines Propylenchlorür, welches zwischen 93 und 98⁰ siedete, gab mir bei der Analyse :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	31,20	31,85
Wasserstoff	5,23	5,30.

Dieser Siedepunkt stimmt mit demjenigen überein, welchen Wurtz für das durch Behandlung von Propylglycol mit Phosphorsuperchlorid erhaltene Propylenchlorür gefunden hat.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Propylenchlorür entsteht *gechlortes Propylen* C_6H_5Cl, eine

gegen 30° siedende Flüssigkeit, welche bei der Analyse ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	46,72	47,05
Wasserstoff	6,74	6,53.

Diese Flüssigkeit bildete mit Brom eine eben solche gegen 170° siedende Verbindung, wie die aus dem Aceton entstandene war; auch der ersteren Verbindung kommt die Formel $C_6H_5ClBr_2$ zu, wie diefs folgende Analysen zeigen, wenn auch die hier gefundenen Zahlen (wohl in Folge der Beimischung der Chlorverbindung des gebromten Propylens) merklich von den durch jene Formel geforderten abweichen :

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	13,92	13,91	13,90	15,22
Wasserstoff	1,99	1,99	1,99	2,11
Chlor	17,01	—	—	15,01
Brom	66,76	—	—	67,65.

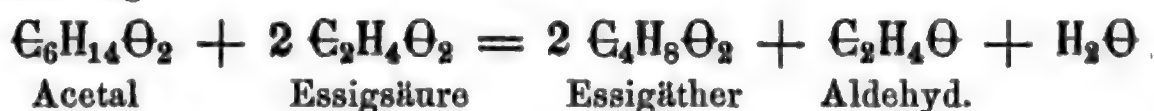
Die hier dargelegten Thatsachen zeigen, dafs die zwei isomeren Verbindungen, das Propylenchlorür und das Methylchloracetol, bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung einen und denselben Körper, gechlortes Propylen, geben, und dafs somit das Aceton sich der Propylenreihe anschliefst.

Eine Analogie hierfür in der Aethylenreihe ist bereits bekannt; W u r t z und F r a p o l l i haben dargethan, dafs die aus dem Chloracetol oder Aethylidenchlorür entstehende Verbindung C_4H_3Cl mit dem durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenchlorür sich bildenden gechlorten Aethylen identisch ist.

Ueber die Umwandlung des Acetals zu Aldehyd;

von *Fr. Beilstein* *).

Bekanntlich ist es Wurtz und Frapolli gelungen, das Aldehyd zu Acetal umzuwandeln. Versuche, welche in Wurtz' Laboratorium von Hofacker begonnen und von mir fortgesetzt wurden, hatten den Zweck und das Resultat, umgekehrt die Umwandlung des Acetals zu Aldehyd zu bewirken. Erhitzt man das Acetal mit krystallisirbarer Essigsäure zwei Tage lang auf 150 bis 200°, so erhält man Essigäther, wie dieses schon von Wurtz angegeben wurde; fängt man aber das, was bei der Destillation des Products dieser Reaction unter 60° übergeht, in einer Lösung von Ammoniak in Aether auf, so sieht man Krystalle von Aldehyd-Ammoniak sich bilden. Das Aldehyd entsteht hierbei entsprechend der Gleichung :



$$C_6H_{14}O_2 + 2\,C_2H_4O_2 = 2\,C_4H_8O_2 + C_2H_4O + H_2O$$

Acetal — Essigsäure — Essigäther — Aldehyd.

Die wasserfreie Essigsäure wirkt auf das Acetal in ähnlicher Weise ein; wird sie mit dem letzteren zwei Tage lang auf 150 bis 200° erhitzt, so bilden sich Aldehyd und Essigäther. (Eine Analyse des letzteren gab 54,3 pC. C und 9,9 H; die Formel verlangt 54,5 pC. C und 9,1 H.) Werden die beiden Substanzen im Verhältniſs von 1 Aeq. Essigsäure-Anhydrid $C_4H_6O_3$ und 1 Aeq. Acetal $C_6H_{14}O_2$ erhitzt, so geht die Reaction in der eben angegebenen Weise vor sich und man erhält nur wenige Tropfen von einer über 150° siedenden Flüssigkeit, die vermuthlich die von Geuther

*) Compt. rend. XLVIII, 1121 und Bulletin de la Soc. chim. de Paris du 25. Févr. 1859.

entdeckte Verbindung von wasserfreier Essigsäure mit Aldehyd ist. Wie dem auch sei: Da bei den vorhergehenden Versuchen stets 1 Aeq. Aldehyd bei der Zersetzung von 1 Aeq. Acetal in Freiheit gesetzt wurde, liefs sich erwarten, dafs die Zersetzung des Acetals mittelst Phosphorsuperchlorid die von Wurtz durch Einwirkung des letzteren Körpers auf Aldehyd erhaltene und als Aethyliden-Chlorür bezeichnete Verbindung $C_2H_4Cl_2$ ergebe. Das Resultat des Versuchs entsprach indessen dieser Erwartung nicht*).

Aus meinen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dafs man das Acetal auf 1 Mol. Wasser beziehen und seine Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_9O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ausdrücken kann, welche die der Aethylverbindung eines Alkohols mit dem Radical C_4H_9O wäre. Die von Wurtz und Frapolli untersuchte intermediäre Verbindung C_4H_9O, Cl wäre das Chlorür dieses Radicals. Doch wäre zu beachten, dafs dieses Radical nur wenig beständig ist und bei den Zersetzungen des Acetals leicht zu 1 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Aldehyd zerfallen kann.

---

*) Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Acetal theilt Beilstein in dem Bull. de la Soc. chim. de Paris du 27. Mai 1859 Einiges mit. Die Einwirkung ist sehr heftig; Chloräthyl und Phosphoroxychlorid bilden sich; die Bildung von Aethylidenchlorür $C_2H_4Cl_2$ oder Aldehydenchlorür C_2H_3Cl liefs sich nicht nachweisen; das Product der Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 1 Aeq. Acetal schied bei der Zersetzung mittelst Wasser ein von Beilstein für $C_4H_9Cl_3$ gehaltenes Oel aus, das Product der Einwirkung jener beiden Körper nach gleichen Aequivalenten bei der allmäligen Zersetzung durch eingebrachte Eisstückchen ein von Beilstein für C_4H_9ClO gehaltenes Oel; diese beiden ölartigen Chlorverbindungen wurden nur in geringer Menge erhalten. Beilstein hält die Gleichungen:

$$C_6H_{14}O_2 + 2\,PCl_5 = C_4H_9Cl_3 + C_2H_5Cl + 2\,POCl_3;$$

$$C_6H_{14}O_2 + PCl_5 = C_2H_5Cl + C_4H_9ClO + POCl_3$$

für wahrscheinlich. *D. R.*

Ueber die chemische Constitution der Isäthionsäure und des Taurins;

von *H. Kolbe.*

(Briefliche Mittheilung.)

Ich habe schon lange die Vermuthung gehegt, dafs die Isäthionsäure zur isomeren Aetherschwefelsäure in dem nämlichen Verhältnisse stehen möchte, wie die Milchsäure zur gleich zusammengesetzten Aetherkohlensäure. Seitdem bewiesen ist, dafs die Milchsäure ein einfaches Derivat der Propionsäure, nämlich einbasische Oxypropionsäure ist (die neuerdings von Wurtz mitgetheilten Beobachtungen über Milchsäure dienen gerade dazu, die Richtigkeit meiner Ansicht zu bestätigen), hielt ich es für wahrscheinlich, dafs die Isäthionsäure eine ähnliche Constitution haben möchte, wie die Milchsäure, dafs sie nämlich in derselben Weise, wie letztere von der Kohlensäure derivirt, sich von der Schwefelsäure ableiten lasse. Die Milchsäure ist aus $[C_2O_2], O_2$ durch Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen ein Atom Oxyäthyl : $\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)$ entstanden. Drückt man ihre rationelle Zusammensetzung durch die Formel : $HO.\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)[C_2O_2], O$ aus, und supponirt man von der Isäthionsäure eine gleiche Abstammung von $[S_2O_4], O_2$, so giebt die Formel : $HO.\left(C_4\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)[S_2O_4], O$ dieser Vorstellung den entsprechenden Ausdruck. Die Isäthionsäure wäre demnach Oxyäthylschwefelsäure.

In der Absicht angestellte Versuche, die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich isäthionsaures Kali mit

Fünffach-Chlorphosphor destillirt, und dabei ein dem sog. Chlorlactyl entsprechendes Product : $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, Cl erhalten. Aus diesem habe ich weiter

die Chloräthylschwefelsäure : HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, O

die Amidoäthylschwefelsäure : HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, O

und Aethylschwefelsäure : HO . $(C_4H_5)[S_2O_4]$, O

gewonnen. Jene Amidoäthylschwefelsäure ist *Taurin.*

Wir haben nun folgende zwei interessante Reihen parallel laufender Abkömmlinge der Kohlensäure und Schwefelsäure :

$[C_2O_2]$, O_2 Kohlensäure	$[S_2O_4]$, O_2 Schwefelsäure
HO . $(C_4H_5)[C_2O_2]$, O Aethylkohlensäure (Propionsäure)	HO . $(C_4H_5)[S_2O_4]$, O Aethylschwefelsäure
HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]$, O Chloräthylkohlensäure (Chlorpropionsäure)	HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, O Chloräthylschwefelsäure
$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]$, Cl Chloräthylcarbonchlorid (Chlorpropioxylchlorid)	$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, Cl Chloräthylsulfonchlorid
HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]$, O Amidoäthylkohlensäure (Alanin)	HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, O Amidoäthylschwefelsäure (Taurin)
HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]$, O Oxyäthylkohlensäure (Milchsäure)	HO . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[S_2O_4]$, O Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure).

Ich werde die ausführliche Beschreibung jener Verbindungen und Zersetzungen bald in diesen Annalen nachfolgen lassen.

Marburg, den 25. September 1859.

Ueber vegetabilisches Pergament;

von *A. W. Hofmann.*

(Aus einem den Herren De La Rue und Co. in London erstatteten Bericht.)

Ihrem Wunsche gemäfs habe ich mit dem Stoffe, welchen Sie mir unter dem Namen *vegetabilisches Pergament* oder *Pergamentpapier* übersandten, einige Versuche angestellt, deren Ergebnifs ich Ihnen in Folgendem mittheile.

Es sei sogleich bemerkt, dafs mir dieses Material keineswegs ganz neu war. Sehr bald nachdem Herr W. E. Gaine seine Resultate veröffentlicht hatte, war mir dasselbe zu Gesicht gekommen, und es liegen mir eben Proben vor, welche seit dem Jahre 1854 in meinem Besitze sind. Später wurde meine Aufmerksamkeit diesem Stoffe durch eine interessante Freitag-Abendvorlesung wieder zugelenkt, in welcher mein Freund, Herr J. Barlow*), die Mitglieder der *Royal Insti-*

*) On some modifications of Woody Fibre and their applications, by the Rev. J. Barlow M. A. F. R. S. etc. *Proceedings of the Royal Institution of Great Britain.*

tution mit demselben bekannt machte. Ich hatte mich indessen bisher selbst nicht näher mit dem Gegenstande beschäftigt.

Das mir zur Untersuchung übersendete Material bietet in seinen Haupteigenschaften eine so auffallende Aehnlichkeit mit der thierischen Haut, dafs der dafür gewählte Name in der That gerechtfertigt erscheint. Im Ansehen zeigen beide Substanzen eine fast täuschende Uebereinstimmung: dieselbe eigenthümliche, in's Blafsgelbe spielende Farbe, derselbe Grad des Durchscheinens, derselbe Uebergang von faseriger zu hornartiger Beschaffenheit. Wie das animalische Pergament besitzt das vegetabilische einen hohen Grad von Cohäsion und läfst sich oftmals biegen und wieder biegen, ohne besondere Neigung zu zeigen, in der Falte zu brechen; wie ersteres ist es äufserst hygroskopisch und gewinnt durch die Absorption von Feuchtigkeit erhöhte Biegsamkeit. Mit Wasser befeuchtet zeigt es alle Eigenschaften der thierischen Haut; es quillt darin zu einer weichen schlüpfrigen Masse auf, die in ihrem Zusammenhange in keiner Weise beeinträchtigt ist. Wasser läfst sich durch vegetabilisches Pergament nicht filtriren, aber es durchdringt dasselbe, gerade so wie die thierische Haut, langsam in Folge einer endosmodischen Wirkung.

Die Umwandlung ungeleimten Papieres in vegetabilisches Pergament nach dem von Herrn Gaine empfohlenen Verfahren, nämlich Eintauchen während einiger Secunden in mit dem halben*) Volume Wasser verdünntes Vitriolöl und Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser, gelingt stets, wenn man sich genau an die gegebenen Proportionen hält,

*) Bei meinen Versuchen hat es sich herausgestellt, dafs die Grenzen der Verdünnung zwischen $^1/_4$ Volum und $^1/_2$ Volum Wasser auf 1 Volum reinen Schwefelsäurehydrates liegen.

während bei selbst unbedeutend scheinender Abweichung der Versuch leicht fehlschlägt. Bei Anwendung einer Schwefelsäure, die nur wenig mehr Wasser enthält, findet der Uebergang nur äufserst unvollkommen statt, während zu concentrirte Säure das Papier auflöst oder selbst verkohlt. Zeit und Temperatur sind ebenfalls wichtige Momente für den Erfolg der Operation. Läfst man das Papier einige Augenblicke zu lang in dem Säurebad, oder ist die Temperatur nur wenige Grade höher als die Mitteltemperatur von 15° — wie es leicht der Fall ist, wenn man die Mischung von Säure und Wasser nicht sorgfältig hat erkalten lassen — so ist die Wirkung wesentlich beeinträchtigt. Die gewöhnlichen Beziehungen zwischen Zeit, Temperatur und Concentration verlieren hierbei alle Geltung, und man würde vergeblich versuchen, bei Anwendung einer verdünnteren Säure durch Erhöhung der Temperatur oder verlängerte Einwirkung den gewünschten Erfolg zu erreichen. Ueberhaupt ist die Umwandlung des Papieres in vegetabilisches Pergament eine Operation, die einige Uebung erfordert, und erst nach mehrfach wiederholten erfolglosen Versuchen gelang es mir, Proben darzustellen, welche den mir zur Untersuchung übersendeten ähnlich waren.

In der bereits angeführten Vorlesung erwähnt Herr Barlow einiger Versuche, aus denen hervorgeht, dafs das Papier bei seinem Uebergang in vegetabilisches Pergament keine bemerkliche Gewichtsvermehrung erfährt. Es schien also wahrscheinlich, dafs die Wirkung der Schwefelsäure eine rein moleculare sei, und dafs sich die Zusammensetzung der Papiersubstanz bei der Umwandlung nicht ändere. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Verschiedene der mir übersendeten Proben wurden ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen. Es ergab sich nach Abzug von 0,9 pC. Asche — nicht viel mehr als man in den gewöhnlicheren

Papiersorten findet — dafs die *Substanz des vegetabilischen Pergamentes die Zusammensetzung der Cellulose oder Holzfaser besitzt.* Die Analyse zeigt also, dafs die Umwandlung nur auf einer Umlagerung der Papiermolecule beruht, und dafs der Erfolg der momentanen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzfaser demjenigen gleicht, welcher bei längerer Einwirkung in der Bildung von Dextrin stattfindet, einer Substanz, die bei aller Verschiedenheit der Eigenschaften in ihrer Zusammensetzung gleichwohl mit der Cellulose übereinkommt. Das vegetabilische Pergament läfst sich in der That als Mittelglied zwischen dem Dextrin und der Holzfaser betrachten.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Bildung des vegetabilischen Pergaments unter ganz anderen Bedingungen erfolgt, wie der Uebergang der Cellulose in Schiefsbaumwolle oder Pyroxylin, in so fern im letzteren Falle die Elemente der Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff treten und eine Gewichtsvermehrung von 40, in einzelnen Fällen sogar von 60 pC. bedingt wird. Die auf dem angedeuteten Wege erhaltenen Nitroverbindungen sind in ihrer Zusammensetzung von der ursprünglichen Cellulose durchaus verschieden, und es kann daher nicht befremden, dafs sie auch ganz verschiedene Eigenschaften, erhöhte Verbrennlichkeit, Wechsel im electrischen Verhalten, veränderte Löslichkeitsbeziehungen u. s. w. zeigen, während das vegetabilische Pergament die Haupteigenschaften der Holzfaser zurückbehalten hat und nur in einzelnen Punkten Abweichungen darbietet, welche dem ursprünglichen Körper additionellen Werth verleihen.

Nachdem über die Natur des Bildungsprocesses des neuen Materiales kein Zweifel mehr herrschen konnte, war es vor Allem erforderlich, festzustellen, ob das zur Entfernung der Schwefelsäure eingeschlagene Verfahren nichts zu wünschen übrig liefs. Es liegt am Tage, dafs ohne die vollkommenste

Entfernung oder Neutralisation der Säure das Pergamentpapier jeden Werthes entbehrt; seine Textur würde schnell allen Zusammenhang verlieren und eine der naheliegendsten und wichtigsten Anwendungen — für gerichtliche Documente als Substitut für eigentliches Pergament — wäre ohne Weiteres aufser Frage gestellt.

Die Art und Weise wie das Papier nach der Einwirkung der Säure behandelt wird, nämlich lang anhaltendes Auswaschen mit fortwährend erneutem Wasser, Eintauchen in verdünntes Aetzammoniak und wiederholtes Waschen mit Wasser, ist schon an und für sich Bürge dafür, dafs das vegetabilische Pergament keine freie Schwefelsäure enthalten kann.

Nichtsdestoweniger schien es wünschenswerth, über diesen wichtigen Punkt durch directe Versuche Aufschlufs zu gewinnen. Zu diesem Ende wurden mehrere Quadratfufs Pergamentpapier in kleine Stücke zerschnitten und einen halben Tag lang mit Wasser ausgekocht. Die abfiltrirte Flüssigkeit bis auf ein ganz geringes Volum eingeengt zeigte einen Gehalt an schwefelsaurem Calcium und schwefelsaurem Ammonium; sie röthete schwach Lackmuspapier, offenbar in Folge der Gegenwart des letzteren Salzes, welches, obwohl von neutraler Zusammensetzung, dennoch eine Wirkung auf vegetabilische Farben übt. Schwefelsaures Ammonium, mehrfach aus absichtlich mit freiem Ammoniak versetzter Lösung umkrystallisirt, gab in der That eine noch auffallendere saure Reaction zu erkennen. Die Abwesenheit freier Schwefelsäure in dem Absud des Pergamentpapieres erwiefs sich jedoch noch directer, als die obengedachte Flüssigkeit zu wenigen Tropfen eingedampft und auf ungeleimtes Papier gegossen wurde. Nach dem Eintrocknen bei 100° zeigte sich nicht die geringste Bräunung oder Disintegration; das

Papier verhielt sich gerade, als ob Wasser darauf eingetrocknet worden wäre.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs das vegetabilische Pergament *keine Spur freier Schwefelsäure* enthält, und dafs die aufserordentlich kleine, im gebundenen Zustande vorhandene Quantität in einer Form existirt, welche die Stabilität des neuen Materials in keinerlei Weise beeinträchtigen kann.

Die Befürchtung, das vegetabilische Pergament, welches einem der mächtigsten Zersetzungsagentien seine Bildung verdankt, könne aus seiner Entstehung den Keim der Zerstörung in sich tragen, ist demnach unbegründet.

Es verdient überdiefs bemerkt zu werden, dafs sich der Einflufs auch der allergeringsten Menge freier Schwefelsäure auf das Papier in kürzester Zeit geltend machen würde, während sich die Proben, die seit vier Jahren in meinem Besitze sind, von den frisch bereiteten, welche Sie mir übersandten, nicht unterscheiden lassen.

Um die Cohäsion des Pergamentpapiers im Verhältnifs zu der des wirklichen Pergamentes zu bestimmen, wurden aus beiden Substanzen Streifen von etwa einem Zoll Durchmesser, und, so weit diefs möglich war, von gleicher Dicke, um einen horizontalen Holzcylinder geschlungen, auf dessen oberen Theil die freien Enden durch eine Klemmschraube geeignet festgeprefst wurden. In die so gebildete ringförmige Biegung des Streifens wurde alsdann ein kleiner Cylinder eingeschoben, der auf beiden Seiten ein paar Zoll über den Rand des Streifens hervorragte und mittelst an den Enden befestigten Schnüren die Schalen zur Aufnahme der Gewichte trug *). Auf diese Weise ausgeführte Versuche zeigten, dafs ungeleimtes Papier durch die Behandlung mit

---

*) Es waren zum Zerreifsen der drei mit einander verglichenen Substanzen folgende Gewichte (englische Pfunde) erforderlich :

Schwefelsäure die fünffache Cohäsion erhält, die es ursprünglich besafs, und dafs für gleiche Gewichte beider Substanzen das vegetabilische Pergament etwa drei Viertheile der Cohäsion des animalischen zeigt.

Das vegetabilische Pergament kommt also in Hinsicht auf Stärke dem thierischen nicht gleich; doch ist der Unterschied nicht beträchtlich. Auf der anderen Seite übertrifft es aber letzteres in der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und besonders gegen Wasser. Es ist bereits erwähnt worden, dafs das Pergamentpapier wie die thierische Haut in Wasser zu einer weichen Masse aufquillt; diese Masse kann mit dem Wasser Tage lang in Berührung bleiben, ja selbst gekocht werden, ohne sich im Geringsten zu verändern; nach dem Trocknen erhält man das ursprüngliche Pergamentpapier mit seiner vollen Cohäsion, in der That mit

---

	I.	II.	III.	Mittel
Ungeleimtes Papier . .	17	15	15	15,6
Vegetabilisches Pergament	78	75	70	74
Animalisches Pergament	92	78	56	75.

Die Streifen der beiden Pergamentsorten wurden, so weit es anging, von gleicher Dicke gewählt. Im Allgemeinen wiegen indessen die Streifen des künstlichen Materials etwas schwerer, wie die Pergamentstreifen; erstere wogen im Durchschnitt 1,2 Grm., letztere nur 0,85 Grm. Auf gleiche Gewichte berechnet ergiebt sich also die Stärke des thierischen Pergaments im Verhältnifs zu der des vegetabilischen $= \frac{1{,}20}{0{,}85} . 75 = 105{,}7$, d. h. in runden Zahlen ausgedrückt : das vegetabilische Pergament hat etwa $^3/_4$ der Stärke des thierischen. Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich überdiefs, dafs Streifen Pergamentpapier, von verschiedenen Blättern derselben Sorte Papier genommen, hinsichtlich ihrer Cohäsion eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung zeigen, während bei dem thierischen Pergamente, dessen Dicke in Folge seiner Bereitungsweise grofse Abweichungen zeigen mufs, ganz aufserordentliche Ungleichheiten beobachtet werden, selbst wenn man die Streifen von demselben Stück Pergament abgeschnitten hat.

allen seinen Eigenschaften wieder, während das thierische Pergament unter dem Einflufs siedenden Wassers bekanntlich schnell in Leim übergeführt wird. Aber selbst bei gewöhnlicher Temperatur stellen sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit in dem animalischen Pergament nicht selten fäulnifsartige Zersetzungen ein, während unter ähnlichen Bedingungen das vegetabilische, in dem der Stickstoff, jener mächtige Störer chemischen Gleichgewichts, ausgeschlossen ist, nicht die geringste Veränderung in Ansehen oder Eigenschaften darbietet*). Es dürfte in der That schwer sein, ein papierartiges Material aufzufinden, welches gröfsere Widerstandskraft gegen die disintegrirende Wirkung des Wassers besäfse.

Erwägt man die chemische Zusammensetzung des neuen Materials, seine Cohäsion, sein Verhalten gegen Lösungsmittel, besonders Wasser, bei gewöhnlicher sowohl als bei der Siedetemperatur, so kann nicht geleugnet werden, dafs sich in diesem Körper die Bedingungen der Beständigkeit und Dauer in seltener Weise vereinigen, und ich zweifle nicht, dafs das vegetabilische Pergament, bei hinreichend sorgfältiger Bereitung, im Stande sein wird, Jahrhunderte lang dem Zahn der Zeit zu trotzen, dafs es unter gewissen Umständen sogar das thierische überdauern kann.

Die werthvollen Eigenschaften des neuen Materials stellen eine grofse Mannichfaltigkeit von Anwendungen in Aussicht.

Man wird das Pergamentpapier ohne Zweifel mit voller Sicherheit zu allen gerichtlichen Documenten, Assecuranzpolicen, Actiencertificaten u. s. w. verwenden können, welche

---

*) Die Abwesenheit des Stickstoffs sichert dem neuen Material überdiefs den Vortheil, der Zerstörung durch Insecten weniger ausgesetzt zu sein, da für diese Thiere erfahrungsgemäfs die stickstoffhaltige Thiersubstanz eine viel gröfsere Anziehungskraft besitzt.

gegenwärtig auf wirkliches Pergament gedruckt oder geschrieben werden, während der verhältnifsmäfsig niedere Preis des Substitutes seine Anwendung in einer Menge von Fällen gestatten wird, in denen man sich im Augenblick aus öconomischen Rücksichten mit Papier behilft; Hauptbücher von Banken und anderen grofsen Geschäften, Kirchenbücher, öffentliche Register für Testamente, für Taufen, Ehen und Todesfälle u. s. w. werden in nicht allzuferner Zeit, aller Wahrscheinlichkeit nach, statt aus gewöhnlichem, aus Pergamentpapier gefertigt werden. Auch für Herstellung von Banknoten, im Allgemeinen von Papiergeld, scheint das neue Material Vortheile zu versprechen, die sowohl von den Regierungen, wie von dem Publicum schnell anerkannt werden dürften.

Bei der Betrachtung, in wie weit sich das Pergamentpapier für gerichtliche Documente eignet, darf ein anderer Umstand, der in dieser Beziehung von Interesse ist, nicht unerwähnt bleiben. Die Wirkung der Schwefelsäure bei der Bildung des neuen Materials, geht von der Oberfläche der Papiersubstanz aus, deren Umwandlung das Fortschreiten der Action wesentlich beeinträchtigt. Bei sorgfältiger Untersuchung des Pergamentpapieres erkennt man, dafs die innere Substanz noch deutliche Faserstructur zeigt, woraus hervorgeht, dafs die Umbildung nach der Mitte zu unvollkommen ist; bei dickeren Sorten ist diefs so auffallend, dafs man den ganzen Bogen spalten kann, so dafs zwei Blätter entstehen, von denen jedes zwei Oberflächen von durchaus verschiedener Beschaffenheit zeigt. In Folge dieser ungleichen Structur der inneren und äufseren Substanz ist es aufserordentlich schwer, auf Pergamentpapier geschriebene Schriftzüge auszuradiren und durch andere zu ersetzen. Solche Aenderungen können selbst bei oberflächlicher Betrachtung nicht entgehen, und ein auf dem neuen Materiale geschriebenes Document erhält

durch diesen Umstand additionelle Sicherheit. Auf der anderen Seite läfst sich indessen nicht läugnen, dafs bei der aufserordentlichen Widerstandsfähigkeit des Pergamentpapieres gegen Lösungsmittel die Tinte auf demselben dem Angriff chemischer Agentien schneller und sicherer erliegt, als auf gewöhnlichem Papier.

Seine Stärke und Unveränderlichkeit unter dem Einflufs von Feuchtigkeit scheinen dem Pergamentpapier ausgebreitete Anwendung für die Zeichnungen von Architecten und Ingenieuren, besonders für ihre Werkpläne zu versprechen, die oft unvermeidlich der Unbill des Wetters und rauher Handhabung ausgesetzt sind. Dünnere Blätter bieten in Folge ihrer aufserordentlichen Durchsichtigkeit überdiefs den weiteren Vortheil, dafs sie als dauerhaftes Pauspapier gebraucht werden können.

In Folge seiner Unveränderlichkeit im Wasser könnte es für Anfertigung von Briefcouverten zum überseeischen Verkehr von Nutzen werden; in gleicher Weise verdient seine Verwendbarkeit zu wasserdichten Patronen von Militärbehörden geprüft zu werden.

Ein anderes ausgebreitetes Feld der Anwendung dürfte sich dem neuen Material in der ornamentalen Buchbinderei eröffnen. Die in Pergamentpapier gebundenen Bücher, welche Ihren Brief begleiteten, sind durch die Schönheit und Dauerhaftigkeit des Einbandes gleich ausgezeichnet; erfahrene Buchbinder, denen ich sie zeigte, hielten sie für wirkliche Pergamentbände. Möglicherweise, dafs sich das Pergamentpapier selbst für Schulbücher, Militärpläne und Seekarten eignet, deren Behandlung nicht immer die zärteste ist. Der Druck auf gewöhnlichem ungeleimtem Papier wird durch die Behandlung mit Schwefelsäure nicht verändert, allein da sich das Papier während seines Ueberganges in Pergament beträchtlich zusammenzieht, so möchte es zweckmäfsiger sein,

den Druck nach der Umwandlung vorzunehmen. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher das Pergamentpapier Druckerschwärze und Tinte annimmt; in seiner Anziehung für Farbstoffe scheint es die gewöhnliche Baumwolle zu übertreffen; die übersendeten Proben gefärbter Pergamentpapiere lassen in der That nichts zu wünschen übrig.

Unter den zahlreichen mehr oder weniger wichtigen Anwendungen, welche die allgemeine Verbreitung des Pergamentpapieres im Publicum in Aussicht stellt, darf seine Brauchbarkeit für die Zwecke des Haushalts und namentlich der Küche füglich nicht unerwähnt bleiben.

Zum Verschliefsen der Gefäfse für Confituren und Conserven anderer Art bedient man sich noch allgemein der thierischen Blase; unsere Hausfrauen werden es nicht verschmähen, in dem vegetabilischen Pergamente ein elegantes Ersatzmittel von den Chemikern anzunehmen.

Säcke von Pergamentpapier, deren Säume mit Eiweifs geschlossen werden, dienen als geeignete Hülle für zu kochendes oder schmorendes Fleisch, und Kenner haben mit Jubel diesen neuesten Fortschritt einer raffinirten Kochkunst begrüfst.

Bei der reichen Spende von Vortheilen, welche aus dieser jüngsten Errungenschaft der Chemie zu fliefsen verspricht, darf der Chemiker füglich nicht leer ausgehen.

In dem Laboratorium wird das Pergamentpapier bald das gebräuchliche Material zur Ineinanderfügung von Retorten, Kühlern und ähnlichen Apparaten werden; für manche Diffusionsversuche und endosmotische Untersuchungen dürfte es schwer werden, einen geeigneteren Stoff zu finden, während seine Widerstandsfähigkeit gegen manche der in electrischen Batterien gebrauchten Flüssigkeiten die Möglichkeit seiner Anwendbarkeit für Diaphragmen u. s. w. anzudeuten scheint.

London, 12. Aug. 1858.

Nachschrift.

Dem Wunsche der Redaction der Annalen entsprechend, habe ich in den vorstehenden Zeilen das Wesentliche eines vor etwa einem Jahre den Herren De La Rue und Co. in London abgegebenen Gutachtens zusammengestellt, welches vielleicht auch den vaterländischen Leser interessiren dürfte, zumal Herr Warren De La Rue die Güte gehabt hat, diesem kleinen Aufsatze Proben von Pergamentpapier für die Annalen beizufügen. Der Zweck des Gutachtens war, den genannten Fabrikanten Anhaltspunkte für die Beurtheilung der chemischen Natur des modificirten Papieres und der wahrscheinlichen industriellen Zukunft desselben zu liefern, ehe sich dieselben zum Erwerb und zur Exploitation des von Herrn W. E. Gaine für England erhaltenen Patentes entschlössen.

Der technische Betrieb dieser neuen Fabrikation, deren grofse Schwierigkeiten Herr Warren De La Rue mit seltener Ausdauer und vollkommenem Erfolge bewältigte, ist seit etwa einem Jahre im Gang. Nach den letzten Berichten, die mir vorliegen, übersteigt die Nachfrage nach dem neuen Material bereits die gegenwärtige Production um ein Bedeutendes, und man wird vielleicht nicht ohne Interesse erfahren, dafs eine der scheinbar geringfügigsten Verwendungen, auf welche ich in dem Berichte angespielt habe, die Quelle aufserordentlichsten Absatzes geworden ist, in so fern die Fabrikanten von Conserven, Marmeladen und dergl. das Pergamentpapier bereits *tonnenweise* zum Ueberbinden ihrer Gefäfse beziehen.

Die Fabrikation des vegetabilischen Pergamentes ist in England von Herrn W. E. Gaine patentirt worden. Zu der Zeit, wo das vorstehende Gutachten abgegeben wurde, war mir die Thatsache unbekannt, dafs die merkwürdige Umbil-

dung des Papieres bereits mehrere Jahre früher von den Herren J. A. Poumarède und L. Figuier beobachtet worden ist. Seitdem hat mir Herr Figuier die Abhandlung*) mitgetheilt, worin das modificirte Papier unter dem Namen *Papyrine* beschrieben ist. Aus der angeführten Arbeit geht unzweifelhaft hervor, dafs wir die erste Kenntnifs des vegetabilischen Pergamentes den Herren Poumarède und Figuier verdanken. Diesen Herren gehört unbestreitbar die Ehre der wissenschaftlichen Entdeckung; gleichwohl läfst sich nicht läugnen, dafs den Arbeiten des Herrn Gaine das Verdienst gebührt, die Bedingungen der Erzeugung einer für die Zwecke der Praxis brauchbaren Substanz präcisirt zu haben. Die Herren Poumarède und Figuier empfehlen in ihrer Abhandlung zur Bereitung des Papyrins die Anwendung des *reinen Schwefelsäurehydrats*. Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift habe ich in der That alle Erscheinungen beobachtet, welche die französischen Chemiker beschreiben, allein Pergamentpapier, wie es für die Anwendung erforderlich ist und wie es die beigehefteten Proben darstellen, erhält man nach diesem Verfahren nicht. Die Einwirkung dieser starken Säure geht zu weit und das verwandelte Papier kann sich, was die Festigkeit anlangt, nicht entfernt mit den Producten messen, welche man mit — innerhalb der oben angedeuteten Grenzen — *verdünnter Schwefelsäure* erhält.

Dieser Umstand erklärt bis zu einem gewissen Grade, wie die interessante Beobachtung der Herren Poumarède und Figuier, deren industrielle Tragweite diesen Chemikern keineswegs entgangen ist, so lange ohne Anwendung hat bleiben können, und wie es eines Zeitraums von zehn

---

*) Mémoire sur le Ligneux et sur quelques produits qui lui sont isomères (Papyrine, Pectine etc.). Paris 1847.

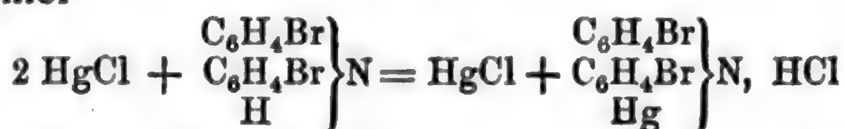
Jahren bedurfte, um den wissenschaftlichen Gedanken für die Praxis zu reifen und eine neue Industrie zu begründen, die, schon jetzt zu hoher Entwickelung gediehen, in den Händen der Herren De La Rue einem raschen Aufschwung entgegengeht.

London, October 1859.

A. W. H.

Ueber eine Verbindung aus Dibromallylamin und Quecksilberchlorid;
nach *M. Simpson* *).

Simpson hat die schon früher **) von ihm erwähnte Verbindung genauer untersucht, welche bei dem Mischen alkoholischer Lösungen von Dibromallylamin und Quecksilberchlorid sich als voluminöser weifser Niederschlag ausscheidet. Das Quecksilberchlorid ist im Ueberschufs anzuwenden; der Ueberschufs läfst sich aus dem in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag auswaschen. So gereinigt und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet ergab der Niederschlag eine der Formel



$$2\,HgCl + \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N = HgCl + \left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ Hg \end{matrix}\right\} N,\ HCl$$

entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet :		gefunden :	
C_{12}	72	13,69	14,12	
H_9	9	1,72	2,10	
N	14	2,66	—	
Hg_2	200	38,02	38,70	
Cl_2	71	13,50	14,36	13,63
Br_2	160	30,41	29,53	
	526	100,00.		

Diese Verbindung wird durch siedendes Wasser unter Bildung einer purpurfarbigen Substanz zersetzt. Sie löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in langen Nadeln. Sie löst sich in verdünnter Salpetersäure, und aus dieser Lösung fällt salpetersaures Silber nur Chlorsilber. Sie löst sich auch in verdünnter Salzsäure; diese Lösung giebt mit Kali einen weifsen, allmälig sich gelb färbenden Niederschlag.

*) Phil. Mag. [4] XVII, 194.

**) Diese Annalen CV, 365.

Ausgegeben den 18. November 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXII. Bandes drittes Heft.

Ueber Hypoxanthin, Xanthin und Guanin im Thierkörper und den Reichthum der Pancreas-Drüse an Leucin;

von Prof. Dr. *Scherer* in Würzburg.

Unter dem Namen Hypoxanthin habe ich im LXXIII. Bande dieser Annalen einen theils aus der Milz, theils aus dem Herzmuskel dargestellten Stoff beschrieben, der die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,117
Wasserstoff	2,941
Stickstoff	41,176
Sauerstoff	11,766
	100,000

und als einfachstes Verhältnifs der Aequivalente die Formel $C_5H_2N_2O$ ergab.

Ich wies nach, dafs dieser Körper in Kali und Ammoniak leicht löslich, in Salzsäure dagegen gleich wie in Wasser schwer löslich sei, und dafs derselbe mit Salpetersäure abgedampft einen dem Xanthicoxyd ähnlichen gelben Fleck hinterliefs, der sich durch Kalizusatz rothgelb färbte u. s. w.

Da ich den diese Reaction gebenden Körper aus Milz und Herzfleisch gewonnen hatte, und zwar aus letzterem reichlicher noch als aus der Milz, die Gesammtmenge aus beiden Organen aber kaum einen Gramm betrug: so war es mir nicht möglich, eingehende weitere Untersuchungen mit diesem interessanten Stoffe anzustellen. Ich fand einen dieselbe Reaction gebenden Körper später noch in verschiedenen anderen Körpertheilen, jedoch immer in so geringer Menge, dafs zu weiteren Versuchen das Material nicht ausreichte. Später bemerkte ich zuerst in der Leber, später auch in verschiedenen anderen Organen neben dem Hypoxanthin noch einen anderen, unter dem Mikroscope häufig in gelben Kugeln auftretenden Stoff, der sich in der Reaction mit Salpetersäure dem Hypoxanthin sehr ähnlich verhielt, dagegen bei der Einwirkung von Kalihydratlösung auf das Umwandlungsproduct mit Salpetersäure sich dadurch unterschied, dafs er anstatt rothgelbe sogleich tiefrothe Färbung zeigte, die durch Erwärmen in ein prachtvolles Violettroth überging. Ich habe diesen Stoff unter dem Namen *Xanthoglobulin* in den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg, Band VII, S. 263 näher beschrieben.

Auch von diesem Xanthoglobulin konnte ich stets nur geringe Mengen in der Leber, Milz u. s. w. finden, die zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichten.

Schon längst beabsichtigte ich, von dem Hypoxanthin aus Fleisch eine gröfsere Menge darzustellen, konnte aber wegen vielfacher anderer Berufsgeschäfte an eine Verarbeitung gröfserer Mengen von Fleisch lange nicht kommen, bis ich endlich durch Strecker's Arbeit über das Sarkin mich veranlafst fand, eine gerade dargebotene Gelegenheit, gesundes Pferdefleisch in etwas gröfserer Menge zu erhalten, zur Vornahme dieser Arbeit zu benutzen. Ich hatte inzwischen die Beobachtung gemacht, dafs die Pancreas-Drüse den von mir als Xantho-

globulin beschriebenen Körper in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge als andere Organe enthalte. Neben der Darstellung des Hypoxanthins aus Pferdefleisch nahm ich daher auch noch 20 Pfund Pancreas-Drüse in Arbeit, um von beiden Stoffen eine zur weiteren Untersuchung hinreichende Menge zu gewinnen.

Das Resultat dieser beiden Untersuchungen war ein sehr lohnendes, indem es mir gelang, nachzuweisen, dafs sowohl im Muskelfleische als auch in der Pancreas *Xanthicoxyd*, jener von Marcet zuerst beobachtete, von Liebig und Wöhler genauer untersuchte Stoff vorhanden ist, und zwar in dem Muskelfleisch neben Hypoxanthin, welches ich mit Strecker's Sarkin identisch fand, in der Pancreas neben *Guanin*, welches ich in einer, zur Feststellung seiner Identität mit dem im Guano enthaltenen hinreichenden Menge aus obigen 20 Pfund Pancreas darzustellen vermochte.

Das von mir befolgte Verfahren war folgendes :

I. *Untersuchung des Pferdefleisches.*

72 Pfund möglichst fettfreies Muskelfleisch eines gesunden, durch einen Sturz verunglückten Pferdes wurden klein gehackt, mit kaltem destillirtem Wasser 24 Stunden macerirt und dann ausgeprefst.

Hierauf wurde dieses Fleisch noch in kleinen Quantitäten in vollständig kochendes Wasser eingetragen und nach Verlauf einiger Minuten mit einem Seiher wieder herausgenommen, um einestheils die Auflösung gröfserer Mengen von Gelatin zu verhüten, andererntheils schwerer lösliche organische Stoffe, wie Hypoxanthin u. s. w., vollständiger zu extrahiren.

Die auf diese Art erhaltenen Auszüge wurden, und zwar der kalte Auszug nach vorherigem Aufkochen und nach Entfernung des Coagulums, mit Barytwasser so lange versetzt, als dadurch noch Fällung eintrat, sodann aufgekocht und

warm filtrirt. Das Filtrat wurde in gelinder Wärme eingedampft und zur Ausscheidung des Kreatins 8 Tage lang kühl gestellt. Die von den angeschossenen Kreatinkrystallen abgegossene Mutterlauge wurde noch etwas im Wasserbade eingeengt und abermals kühl gestellt. Nach Verlauf von 8 Tagen hatte sich wieder eine kleine Menge von Kreatin abgeschieden und neben demselben eine amorphe, aus Hypoxanthin und Xanthicoxyd bestehende Masse. Beide konnten durch Schlämmen leicht von einander getrennt werden, indem die schwereren Kreatinkrystalle sich schnell zu Boden setzten.

Sämmtliches Kreatin, durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei durch Concentriren und Kaltstellen der Mutterlauge fast alles darin Enthaltene erhalten wurde, wog bei 100° getrocknet : aus dem kalten Muskelextract 5,860 Grm., und aus dem kochenden Auszuge 9,820 Grm., zusammen also 15,680 Grm.

Da nun das krystallisirte Kreatin bei 100° getrocknet 12,17 pC. Wasser verliert, so entsprechen obige 15,680 Grm. trockenen Kreatins 17,85 Grm. krystallisirtem Kreatin.

72 bayerische Pfunde sind aber gleich 40,320 Kilogrm.; es wurden mithin erhalten 0,0388 pC. Kreatin für 100 Theile frisches Fleisch. — Da Liebig aus 100 Pfund magerem Pferdefleisch 36 Grm. Kreatin erhielt, was 0,070 pC. entspricht, so scheint die Quantität dieses Stoffes in den Muskeln ziemliche Schwankungen darbieten zu können. Ich glaube wenigstens versichern zu können, dafs ich in vorstehendem Falle so ziemlich alles vorhandene Kreatin zur Ausscheidung und Krystallisation gebracht habe, da bei der später vorgenommenen weiteren Verarbeitung der Mutterlauge nichts mehr desselben erhalten wurde.

Der oben erwähnte feinpulverige, durch Schlämmen von den Kreatinkrystallen getrennte Absatz wurde durch Absetzenlassen von der Flüssigkeit getrennt, hierauf mit Wasser

verdünnt, filtrirt, und aus Hypoxanthin und Xanthicoxyd bestehend gefunden.

Die ganze von den Kreatinkrystallen und der Abwaschung des ebengenannten Absatzes abgegossene Mutterlauge wurde hierauf mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem essigsaurem Kupferoxyd versetzt. Ich hatte schon ehe Strecker angab, dafs sein Sarkin durch essigsaures Kupferoxyd fällbar sei, beobachtet, dafs das Hypoxanthin, namentlich wenn die Flüssigkeit mit diesem Kupfersalze etwas eingedampft und dann mehrere Tage stehen gelassen wird, ziemlich vollständig gefällt werden kann, und Herr Maurokordatos hat bereits vor 3 Jahren in meinem Laboratorium auf diese Weise die Abscheidung desselben aus der Thymus-Drüse bewerkstelligt.

Nach dem Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd wurde die Flüssigkeit bis auf zwei Dritttheile eingedampft, der so erhaltene ziemlich reichliche Niederschlag abfiltrirt und so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis dasselbe ungefärbt ablief. Der Filterrückstand wurde hierauf mit *vielem Wasser und Salzsäure* gelöst, durch die noch warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, und nach vollständiger Fällung des Kupfers kochend filtrirt.

Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nahm beim Concentriren eine dunklere Färbung an, und es schieden sich aus derselben allmälig bräunlich gefärbte krystallinische Krusten eines in Salzsäure schwer löslichen Körpers ab. Durch mehrmaliges Erkaltenlassen und Abgiefsen des noch Gelösten von den ausgeschiedenen, bräunlich gefärbten krystallinischen, fest an der Abdampfschaale sich ansetzenden Massen, konnten diese letzteren nach und nach in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge gewonnen werden. Schliefslich wurde die salzsaure, stark bräunlich gefärbte Mutterlauge bis fast zur Syrupconsistenz verdampft und so erkalten gelassen.

Sie erstarrte dabei zu einem dicken Brei nadelförmiger, stark bräunlich gefärbter Krystalle. Eben so verhielt sich beim Behandeln mit Salzsäure und Wasser der oben erwähnte, durch Abschlämmen des Kreatins erhaltene fein pulverige Absatz.

Beim Uebergiefsen des krystallinischen Breies der nadelförmigen Krystalle mit Wasser zerfielen dieselben nach kurzer Zeit zu einem amorphen Pulver. Es ging daraus hervor, dafs die salzsaure Verbindung durch Wasser zerlegt werde, und es wurde defshalb noch etwas Salzsäure hinzugefügt und gelinde erwärmt, wobei sich fast alles zu einer bräunlichen Flüssigkeit löste. Diese wurde von der geringen Menge unlöslich gebliebener bräunlicher Masse, die sich den oben erwähnten krystallinischen Rinden gleich verhielt, durch Filtration getrennt, die bräunliche Lösung mit Thierkohle digerirt, bis sie farblos war, abermals zur Krystallisation verdampft und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sich die Flüssigkeit beim Eindampfen nicht mehr färbte. Die endlich rein erhaltenen Krystalle waren fast farblos, glänzend, nadelförmig; sie wurden von der Mutterlauge getrennt und mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen vollkommen weifs, färbten sich aber beim Trocknen manchmal blafsröthlich.

Mit Wasser zusammengebracht zerfielen sie in kurzer Zeit zu einem weifsen Brei, der sich beim Erwärmen nur unvollständig löste, leicht aber, wenn etwas Salzsäure zugesetzt wurde. Aus dieser salzsauren Lösung krystallisirte die Verbindung unverändert wieder heraus.

In der salzsauren Lösung bewirkte Ammoniak einen weifsen feinpulverigen, im Ueberschufs des Ammoniaks löslichen und beim Verdunsten des Ammoniaküberschusses wieder, und zwar krystallinisch-blätterig, sich ausscheidenden Niederschlag.

Wurde die salzsaure Verbindung wiederholt mit Wasser im Wasserbade zur Trockne verdampft, so verflüchtigte sich fast alle Salzsäure aus derselben.

0,221 Grm. der salzsauren Verbindung hinterliefsen nach mehrmaligem Abdampfen 0,158 Rückstand = 71,4 pC.

Die letzten Antheile der Salzsäure konnten durch Abdampfen mit Ammoniak und Waschen mit wenig kaltem Wasser und Weingeist in der Form von Salmiak entfernt werden.

Die ganze auf diesem Wege gewonnene Menge des salzsäurefreien Hypoxanthins betrug für die 72 Pfund Fleisch: 5,694 Grm. = 0,0141 pC. des Fleisches. Da auch hier die Mutterlauge der salzsauren Verbindung möglichst vollständig zu Gute gemacht worden war, so konnte nur ein geringer Verlust stattgefunden haben, und es möchte daher obige Quantität nahezu der vorhandenen, durch essigsaures Kupferoxyd fällbaren Menge entsprochen haben.

Zur vollständigen Reinigung wurde der so erhaltene rein weifse Körper noch einmal in Wasser und Salzsäure durch Digestion gelöst, wobei nur sehr wenig des in Salzsäure schwer löslichen Körpers zurückblieb. Die erhaltene Lösung abermals mit Zusatz weiterer Salzsäure zur Krystallisation verdampft, gab bei sehr langsamem Verdampfen eine Krystallisation von zum Theil ½ Zoll langen vollkommen weifsen glänzenden Prismen.

Ein Theil dieser reinen Krystalle wurde lufttrocken abgewogen, mit Wasser und überschüssigem Ammoniak im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer Mischung von Wasser und Weingeist ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silberlösung und Salpetersäure erwärmt keine Fällung mehr gab, und hierauf die ganze in dem Auszug vorhandene Chlormenge mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, mit Salpetersäure gekocht und das rückständige Chlorsilber bestimmt. 0,544 Grm. der salzsauren Verbindung

gaben auf diese Weise 0,405 Grm. AgCl = 18,70 pC. Salzsäure. Der Rückstand von der Behandlung mit Ammoniak und Wasser wog bei 112° getrocknet 0,389 Grm. = 71,50 pC. organische Basis. Die Zusammensetzung der salzsauren Verbindung ist demnach :

Hypoxanthin	71,50
Salzsäure	18,70
Wasser	9,80
	100,00.

Nach der Formel $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl + 2 HO berechnet ergiebt sich :

Hypoxanthin	71,44
Salzsäure	19,11
Wasser	9,45.

Dieselbe Menge Salzsäure wurde auch erhalten, wenn die salzsaure Verbindung in Wasser und Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig gefällt und der Niederschlag zur Auflösung des Hypoxanthin-Silberniederschlages mit kochender Salpetersäure behandelt wurde.

Die aus der kochenden verdünnten Salpetersäure beim Erkalten sich schnell ausscheidende Silberverbindung bildete ein vollkommen weifses flockiges Sediment, welches unter dem Mikroscope aus feinen nadelförmigen, oft sternförmig vereinigten Krystallen bestand.

Durch mehrmaliges Abdampfen des reinen krystallisirten salzsauren Hypoxanthin mit Wasser, unter schliefslichem Zusatz von etwas Ammoniak, Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser, bis dasselbe nicht mehr mit Silberlösung und warmer Salpetersäure sich trübte, und Trocknen des Rückstandes erhielt ich das Hypoxanthin im reinen Zustande.

Es stellte ein blendend weifses Pulver dar, welches beim Auswaschen mit kaltem Wasser sich fast gar nicht löste, reichlicher dagegen in kochendem Wasser. 1 Theil des-

selben löste sich in 83 bis 134 Theilen kochendem Wasser. Wurde eine heifs gesättigte Lösung filtrirt, so schied sich beim Erkalten sehr schnell der gröfste Theil des gelösten Stoffes ab, indem er theils eine krystallinische Decke auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils am Boden und an den Wandungen des Gefäfses bildete. Unter dem Mikroscope erschienen diese Ausscheidungen krystallinisch, aber selten in isolirten Kryställchen, welche spitze Rhomboëder zu sein schienen. Die meisten derselben waren verwachsen und aggregirt, alle aber *sehr klein.*

Die von dieser Ausscheidung nach 12stündigem Stehen abfiltrirte kalt gesättigte Lösung des Hypoxanthins ergab in 8,146 Grm. Flüssigkeit 0,005 Grm. Hypoxanthinrückstand, wonach sich die Löslichkeit desselben in kaltem Wasser von + 10° R. auf 1 Theil in 1629 Theilen Wasser berechnet.

In einem anderen Falle ergab die kochend filtrirte Lösung des Hypoxanthins aus 5,517 Grm. Lösung 0,049 Grm. Rückstand = 1 Theil in 111 kochendem Wasser, und 5,608 Grm. der nach Ausscheidung des Ueberschusses erkalteten Flüssigkeit nach 6stündigem Stehen bei + 15° R. 0,006 Grm. Rückstand = 1 Theil in 933 kaltem Wasser.

In einem dritten Falle, wo das Hypoxanthin bereits mehreremale mit kaltem Wasser digerirt und dabei eine Löslichkeit von 1 Theil in 1267 und 1 Theil in 2905 Wasser von + 10° C. war beobachtet worden, löste sich beim Kochen 1 Theil in 134 kochendem Wasser.

Um reines Hypoxanthin und richtige Resultate zu erhalten ist es in allen Fällen nothwendig, die mit Säuren in Lösung gewesene Substanz mit Ammoniak abzudampfen und mit kaltem Wasser einige Zeit auszuwaschen, um alles gebildete Ammoniaksalz zu entfernen. Geschieht dieses nicht, so bleibt, wenn die Säure nicht flüchtig ist und wenn nicht wenigstens 6- bis 8mal mit Wasser abgedampft und aus-

gewaschen wird, immer ein Theil Säure bei dem Hypoxanthin, wahrscheinlich in Form eines basischen Salzes, wodurch die Löslichkeit desselben in kochendem und kaltem Wasser viel gröfser wird.

Ich fügte zu einer Quantität Hypoxanthin und Wasser, die längere Zeit mit einander gekocht hatten und von welcher eine abfiltrirte Probe das Löslichkeitsverhältnifs von 1 Hypoxanthin in 90 Theilen kochendem Wasser ergeben hatte, so viel Salzsäure zu, als bei dem Eintauchen eines Glasstabes in verdünnte Salzsäure bis zur Länge eines halben Zolles daran haftet. Das Löslichkeitsverhältnifs wurde dadurch der Art gesteigert, dafs 1 Theil sich in 42 Theilen kochendem Wasser löste, und dafs nach 12stündigem Stehen bei + 12° C. noch 1 Theil in 762 kaltem Wasser gelöst war. Das in diesem Falle beim Erkalten sich abscheidende Hypoxanthin stellte büschel- und dendritenartig vereinigte Nadeln dar, von ziemlicher Gröfse.

Die kalt gesättigte Lösung des reinen Hypoxanthins im Wasser giebt mit *essigsaurem Kupferoxyd* in der Kälte keine Fällung; erwärmt man aber die Flüssigkeit bis nahe zum Kochen, so scheiden sich grüne amorphe Flocken der Kupferverbindung ab und die Fällung wird eine fast vollständige. Der Niederschlag löst sich in Essigsäure und Salzsäure. *Neutrales* und *basisch-essigsaures Blei* geben nur sehr schwache Trübungen, die durch Kochen nicht verschwinden, aber auch nicht vermehrt werden. *Sublimat* giebt eine flockige Fällung, die sich leicht in Salzsäure löst.

Salpetersaures Silberoxyd fällt das Hypoxanthin vollständig in weifsen Flocken. Dieselben sind in kalter Salpetersäure fast unlöslich, lösen sich in kochender Salpetersäure auf, und nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in zierlichen mikroscopischen Nadeln fast vollständig wieder aus. Dieser Niederschlag schwärzt sich am Lichte

nicht und trocknet auf dem Filter zu einer membranartigen Masse ein, die sich in diesem Zustande zusammenhängend vom Papiere abziehen läfst.

In *Mineralsäuren*, so wie in Ammoniak und Kali löst sich das Hypoxanthin namentlich beim Erwärmen reichlich.

Die Lösung in *Salpetersäure* giebt beim Erkalten dicke prismatische Krystalle. Versetzt man eine mit überschüssiger Salpetersäure erhaltene Auflösung mit Phosphormolybdänsäure, so entsteht ein äufserst reichlicher gelber Niederschlag. Dieser löst sich beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und setzt sich aus der erkaltenden Lösung als schweres gelbes Pulver, unter dem Mikroscope zierliche gelbe Würfel darstellend, ab.

Dampft man das vollkommen *reine Hypoxanthin* mit etwas Salpetersäure auf dem Platinblech ab, so hinterbleibt ein *weifser, kaum gelblich* gefärbter Rückstand; beim Uebergiefsen mit Natronhydrat färbt sich derselbe *citrongelb bis blafsroth,* ohne dafs diese Färbung beim Erwärmen in Purpurroth übergeht. — *Nur ein noch mit Xanthicoxyd gemengtes Hypoxanthin giebt einen gelben Rückstand,* der durch Natronlauge *intensiv roth* und beim Erwärmen *violettroth* wird.

Geschieht das Abdampfen des Hypoxanthin mit rauchender Salpetersäure, so ist der Rückstand lebhaft gelb, wird bei Zusatz von Natronlauge rothgelb und beim Erwärmen und Verdampfen schmutzig-rothbraun, nie aber so schön violettroth, wie bei Xanthin. Löst man den gelben Rückstand in heifser verdünnter Salpetersäure, so schiefsen gelbe, unter dem Mikroscop dem salpetersauren Hypoxanthin in der Form völlig gleiche Krystalle an.

Ein Gemenge variabler Quantitäten von Hypoxanthin und Xanthicoxyd scheint sowohl bei einigen meiner ersten Versuche, als auch späterhin stets unter meinen Händen gewesen zu sein, so dafs ich die gelbe Färbung mit Salpetersäure

beim Abdampfen und das Rothwerden dieses Rückstandes bei Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat als dem Hypoxanthin angehörig angenommen und beschrieben habe. Der wie oben angegeben wurde rein dargestellte Stoff wurde noch einer Verbrennungsanalyse unterzogen.

0,415 Grm. ergaben 0,670 Grm. Kohlensäure und 0,115 Wasser.

276 CC. Gasgemenge bei der qualitativen Stickstoffbestimmung ergaben 78 CC. Stickstoff = N : C = 1 : 2,5.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	44,096
Wasserstoff	3,077
Stickstoff	41,163
Sauerstoff	11,664
	100,000

Aus dieser Zusammensetzung und aus der oben erwähnten Verbindung mit Salzsäure ergiebt sich die Formel $C_{10}H_4N_4O_2$.

Dieser Körper ist demnach identisch mit dem von mir früher beschriebenen und mit dem von Strecker in der neueren Zeit mit dem Namen Sarkin belegten, wie dieses schon Strecker selbst als wahrscheinlich vermuthet hatte.

Die Differenzen der Löslichkeit in heifsem Wasser, sowie das Verhalten gegen Salzsäure, welches von dem von mir früher beschriebenen abweicht, scheinen mir dadurch erklärlich zu sein, dafs ich für diese Bestimmungen damals ein weniger reines Präparat, d. h. ein solches, welches noch Xanthicoxyd enthielt, verwendet hatte. Beide Stoffe begleiten einander sehr häufig, und wenn man nicht mit gröfseren Quantitäten arbeitet, so ist es fast unmöglich, das Hypoxanthin vom Xanthicoxyd vollständig frei zu erhalten. Dieses ist auch der Grund der gemischten Reaction beim Behandeln mit Salpetersäure und dann mit Aetzkali. Ich habe oben schon erwähnt, und wiederhole es nochmals, dafs das *ganz reine* Hypoxanthin

(oder Sarkin) beim Abdampfen mit Salpetersäure einen *kaum gelblich* gefärbten Rückstand giebt, der sich mit Kalilauge selbst beim Erwärmen auf dem Platinblech nur etwas tiefer gelb und höchstens am Rande schwach röthlich färbt, während wenn auch nur wenig Xanthicoxyd oder Guanin zugegen ist, beim Abdampfen mit Salpetersäure ein lebhaft gelber Rückstand bleibt, der durch Kali violettroth beim Xanthicoxyd, und tief rothgelb beim Guanin wird.

Zur Elementaranalyse hatte ich bei meinen ersten Versuchen den reineren, aus dem Muskelfleische gewonnenen Antheil meines Stoffes verwendet. Daher konnten auch die Ergebnisse jener Analyse die Zahlen des Hypoxanthins so rein liefern, wie ich dieselben jetzt erhalten habe.

Ich wende mich jetzt zur Beschreibung des in Salzsäure schwerer löslichen Antheiles des oben erwähnten freiwilligen Absatzes der Mutterlauge und des durch Fällung mit essigsaurem Kupferoxyd erhaltenen Gemenges.

Die bräunlich gefärbte salzsaure Verbindung war in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslich, löste sich dagegen beim Kochen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure vollständig auf und entfärbte sich durch gereinigte Thierkohle vollständig. Die wasserhelle saure Lösung färbte sich beim Eindampfen noch etwas und wurde daher nochmals in Salzsäure gelöst und mit reiner Thierkohle digerirt.

Beim Concentriren schieden sich jetzt allmälig weifse krystallinische Rinden ab, die sich beim weiteren Abdampfen vermehrten. Diese wurden aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen und vollkommen weifs erhalten. Ebenso wurde mit der Mutterlauge verfahren, indem dieselbe bis fast zur Trockne verdampft und der Rückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure abgewaschen wurde.

Die reine lufttrockene krystallinische Masse erwiefs sich als eine salzsaure Verbindung.

0,280 Grm. derselben wurden mit so viel caustischem Ammoniak versetzt, bis dasselbe stark vorherrschte, und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Mit kaltem Wasser ausgewaschen ergab das Filtrat 0,216 Chlorsilber = 19,571 pC. Salzsäure. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand obiger 0,280 Grm. wog nach dem Trocknen bei + 110° C. 0,226 Grm. = 80,714 pC.

0,320 Grm. des durch Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen und mit verdünnter Salzsäure abgewaschenen lufttrockenen Rückstandes gaben in derselben Weise behandelt 0,257 unlöslichen Rückstand = 80,31 pC. und 0,239 Chlorsilber = 19,00 pC. Salzsäure.

Die ganze aus den 72 Pfund Pferdefleisch gewonnene Menge wurde nun in dieser Weise durch Behandeln mit Ammoniak, dann Waschen mit kaltem Wasser von der Salzsäure befreit, und nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs mit dem gelösten Salmiak keine wägbare Spur der organischen Base aufgelöst worden war, getrocknet und gewogen. Sie betrug inclusive der zu den beiden obigen Bestimmungen verwendeten Menge nach dem Trocknen bei 110° C. 1,083 Grm. oder 0,0026 pC. des frischen Fleisches.

In dieser Weise dargestellt bildete der Körper ein vollkommen weifses Pulver, welches sich in kaltem Wasser kaum auflöste. 1 Theil löste sich nach 24 stündigem Digeriren mit Wasser von 15° C. in 1650, bei nochmaligem Digeriren des Rückstandes in 2901, und beim dritten Behandeln des Rückstandes mit Wasser von + 45°, dann Stehen über Nacht bei + 12° und Filtriren in 9488 Wasser. — Von kochendem Wasser bedurfte es in drei Versuchen 1147, 1154 und 1166 Theile zur Lösung. Die kochend filtrirte Flüssigkeit setzte nach dem Erkalten den gröfsten Theil des Gelösten als feines

weifses amorphes, oft äufserst langsam sich ausscheidendes Pulver ab, und liefs man eine solche Flüssigkeit 24 Stunden stehen, so war in der abfiltrirten, also kalt gesättigten Flüssigkeit nur noch 1 Theil in 2405 Theilen kaltem Wasser gelöst. Bei einem zweiten derartigen Versuche, wo die Temperatur der Flüssigkeit über Nacht auf + 8° C. gekommen war, fand sich in dem klaren Filtrate nur 1 Theil auf 5674 Theile kaltes Wasser.

Es scheint demnach, dafs bei der mehrmaligen Behandlung mit Wasser der Körper immer schwerer löslich werde, vielleicht durch Uebergang in den krystallinischen Zustand, ähnlich wie dieses Strecker für die Paracholsäure nachgewiesen hat.

Wie schon aus dem oben Mitgetheilten hervorgeht, ist dieser Körper auch in kalter Salzsäure schwer, aber nicht unlöslich, und krystallisirt aus der salzsauren Lösung in chemischer Verbindung mit Salzsäure.

Viel leichter löst sich derselbe in caustischen Alkalien, namentlich auch in Ammoniak. Die letztere Lösung liefert denselben beim Verdunsten in glänzenden gelblichweifsen blätterigen, aber unkrystallisirten Massen. Läfst man eine concentrirte Lösung desselben in warmem Ammoniak erkalten, so scheidet er sich theilweise aus, und man bemerkt dann unter dem Mikroscope zweierlei Formen, wovon die eine runde, in Wasser schwer lösliche Kugeln, die andere grofse, aber unregelmäfsige, wasserhelle Krystallaggregate darstellt, die durch Wasserzusatz schnell gelöst werden. Die erstere dieser Formen, nämlich die der runden Kugeln, erhält man auch reichlich, wenn die salzsaure Verbindung mit kochendem Wasser behandelt wird, oder wenn eine *verdünnte* ammoniakalische Auflösung durch Stehen an der Luft allmälig ihr Ammoniak verliert. Im letzteren Falle erhält man, namentlich wenn die Lösung sehr verdünnt ist, bisweilen auch sternförmig vereinigte, dicke kurze Prismen, oder kugelige harte,

beim Zerdrücken in spitze Krystalllamellen zerfallende Aggregate, deren einzelne Lamellen im polarisirten Lichte ein prachtvolles Farbenspiel darbieten. Ist dagegen die ammoniakalische Lösung concentrirter, so entsteht beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks eine amorphe weifse, sehr langsam sedimentirende Trübung, ohne Spur von Krystallen. In verdünnter Kalilauge löst sich der Körper namentlich beim Erwärmen reichlich auf und wird durch eingeleitete Kohlensäure gröfstentheils wieder gefällt.

In verdünnter Salpetersäure löst er sich beim Erwärmen leichter als in Salzsäure. Wird die Lösung durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt und dann erkaltet, so scheiden sich krystallinische Blättchen oder ein sandiges Pulver von weifser Farbe aus, welches unter dem Mikroscope keine regelmäfsigen Formen erkennen läfst.

Setzt man der salpetersauren Lösung, die überschüssige Säure enthält, salpetersaures Silber zu, so entsteht weder in der Kälte noch beim Erwärmen eine Ausscheidung, wohl aber, wenn der Ueberschufs der Säure durch Ammoniak gröfstentheils hinweggenommen wird, oder wenn die Flüssigkeit längere Zeit steht. Der entstehende Niederschlag bildet gallertartige, membranöse Fetzen, die unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur zeigen. Löst man den Niederschlag in kochender verdünnter Salpetersäure, so scheidet er sich beim Erkalten theilweise wieder aus, und zwar in äufserst kleinen, sternförmig aggregirten Nädelchen, oder in grofsen, aus gekrümmten haarförmigen Krystallen bestehenden dendritischen Formen. — Da, wie schon erwähnt, dieser Körper in kaltem Wasser in reinem Zustande äufserst schwer löslich ist und in Folge dessen sich auch beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung alsbald trübt, so stellen sich der Prüfung des Verhaltens seiner wässerigen Lösung gegenüber von Metallsalzen grofse Schwierigkeiten entgegen. Da sich der-

selbe jedoch in einer Ammoniaksalze in gröfserer Menge enthaltenden Flüssigkeit gleich dem Hypoxanthin viel leichter als in blofsem Wasser löst, so habe ich wenigstens das Verhalten solcher neutralen Lösungen geprüft.

Versetzt man die wässerige ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so entsteht alsbald eine äufserst reichliche, weifse flockige amorphe Fällung. Diese löst sich in Ammoniak wieder auf, und fügt man nun abermals Salzsäure zu, so entsteht erst nach einigen Minuten eine allmälig eintretende krystallinische Trübung, die unter dem Mikroscop betrachtet aus runden, stark contourirten Kügelchen besteht. Dampft man einen Theil dieser Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt zur Trockne ab und behandelt mit kaltem Wasser, so löst sich das entsandene Ammoniaksalz unter Hinterlassung grofser krystallinischer Kugeln in Wasser und mit demselben ein Antheil des organischen Stoffes. In diesem Filtrat erzeugt essigsaures Kupferoxyd kalt keine Veränderung, erhitzt man aber zum Kochen, so scheidet sich bald ein hellgrüner, schwerer, sich schnell zu Boden setzender Niederschlag ab, der unter dem Mikroscope aus winzigen aggregirten Kernchen besteht, in kalter Essigsäure fast unlöslich ist, sich aber leicht darin beim Erwärmen löst; noch leichter löst sich diese Kupferverbindung in Salzsäure oder in caustischem Ammoniak. Durch Abdampfen dieser Lösungen kann die Kupferverbindung nicht krystallisirt erhalten werden.

Derselbe Niederschlag entsteht auch in einer schwach ammoniakalischen Lösung beim Erwärmen.

Eine ammoniakalische Lösung giebt ferner mit salpetersaurem Silberoxyd eine reichliche, flockige, gelblich-weifse Fällung; dieselbe löst sich beim Kochen nicht auf, sondern wird bei längerem Kochen, wie es scheint unter Zersetzung, geschwärzt. Behandelt man den Silberniederschlag mit ganz

verdünnter kochender Salpetersäure, so löst er sich leicht und scheidet sich beim Erkalten als zusammenhängende, gallertartige Masse wieder aus. Erst bei nochmaligem Auflösen in stärkerer Salpetersäure und Ausscheidung beim Erkalten bildet derselbe, je nachdem er sich schneller oder langsamer ausscheidet, feine gekrümmte, verwachsene Nadeln, oder weifse runde Kernchen, die unter dem Mikroscop kugelförmige Aggregate äufserst feiner haarförmiger Krystalle bilden.

Mit *essigsaurem Kupferoxyd* entsteht in der schwach alkalischen Lösung ein namentlich beim Erwärmen schnell sich absetzender, hellgrüner, unter dem Mikroscop aus äufserst kleinen Körnchenmassen bestehender Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak mit lasurblauer Farbe löslich ist. *Sublimat* bildet eine reichliche weifse, in Salzsäure lösliche Fällung. *Salpetersaures Quecksilberoxyd* giebt einen weifsen, flockigen, in Ammoniak löslichen, in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslichen, beim Kochen aber sich lösenden Niederschlag, der sich beim Erkalten als weifser Beschlag am Glase ausscheidet.

Endlich erzeugt auch in einer salpetersauren Auflösung *Phosphormolybdänsäure* eine äufserst reichliche, gelbe, in kochender, mäfsig concentrirter Salpetersäure lösliche Fällung. Beim Erkalten bilden sich mikroscopische, intensiv gelbe würfelförmige Krystalle.

Es erübrigt noch, die Resultate der Elementaranalyse dieses Stoffes im reinen Zustande mitzutheilen :

0,245 Grm. Substanz ergaben 0,357 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

0,312 Grm. Substanz ergaben 0,452 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung wurden aus 220,3 CC. Gas 62,2 Stickstoff erhalten = 1 N : $2^1/_2$ C.

Die Zusammensetzung des Körpers ist demnach :

			berechnet
Kohlenstoff	39,73	39,42	39,5
Wasserstoff	3,17	3,16	2,6
Stickstoff	—	—	36,8
Sauerstoff	—	—	21,1
			100,0.

Aus den beiden oben erwähnten Verbindungen mit Salzsäure berechnet sich die Aequivalentzahl dieses organischen Stoffes zu 153. — Die Aequivalentzahl des von Liebig und Wöhler analysirten Xanthicoxyds nach der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$ ist 152.

Ich glaube daher, dafs sowohl nach den Resultaten der Elementaranalyse, als nach der Verbindung mit Salzsäure, nach der characteristischen Reaction mit Salpetersäure und Alkali, und nach der Schwerlöslichkeit in Wasser und kalter Salzsäure, der von mir im Muskelfleisch aufgefundene Stoff mit dem Xanthin als identisch angesprochen werden kann.

Diese Annahme wird noch dadurch bestätigt, dafs das Xanthin des Muskelfleisches sich ganz übereinstimmend in dem Verhalten gegen Salzsäure, gegen Wasser, gegen Ammoniak, gegen Salpetersäure und Alkali, sowie gegen Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd verhielt mit dem Xanthin des von Wöhler und Liebig analysirten Harnsteines, von welchem Herr Hofrath Wöhler die Freundlichkeit hatte, mir eine kleine Probe zur Vergleichung zu überlassen.

Ebenso zeigt sich dieses Muskelxanthin in der Hauptsache ganz identisch mit dem von Strecker in der jüngsten Zeit künstlich aus dem Guanin dargestellten Körper.

Leider gestattete die geringe Quantität des mir überhaupt zur Verfügung stehenden Materiales eine weitere Ausdehnung der Versuche, und insbesondere die Darstellung weiterer Verbindungen und deren Untersuchung nicht. Doch bleibt nach dem Vorstehenden wohl kaum ein Zweifel an der Identität

dieses Stoffes mit dem des Stromeyer'schen Harnsteines und des Strecker'schen Präparates.

II. *Untersuchung der Pancreas.*

20 Pfund frischer gehackter Pancreas-Drüsen wurden, da das Auspressen mit kaltem Wasser wegen der gelatinösen Beschaffenheit des Gewebes nur sehr unvollständig erfolgt, in kochendes Wasser eingetragen, etwa 5 Minuten lang im Kochen erhalten, die gewonnene Brühe alsbald durch ein Colirtuch gegossen, hierauf filtrirt und der Rückstand mit etwas heifsem Wasser angerührt, ausgeprefst. Das gewonnene klare Filtrat wurde mit Barythydrat gefällt, filtrirt und die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade unter Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd eingedampft. Der erhaltene Kupferniederschlag liefs sich ziemlich leicht abfiltriren und auswaschen. Er wurde hierauf wie der des Muskelfleisches in Wasser und Salzsäure kochend gelöst, noch warm mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelkupfer abfiltrirt und eingedampft. Aus der allmälig mehr und mehr sich concentrirenden Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten dieselben stark gefärbten krystallinischen Rinden und Krusten ab, wie aus dem in gleicher Weise behandelten Kupferniederschlag des Muskelsaftes. Bei weiterer Concentration mengten sich aber demselben lange nadelförmige Krystalle bei, die mit dem salzsauren Hypoxanthin viel Aehnlichkeit hatten, sich aber dadurch von demselben unterschieden, dafs sie nach dem Trocknen mit Wasser zusammengebracht sich viel schwerer löslich zeigten, dafs sie mit Ammoniak zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser gewaschen einen sowohl in kaltem als kochendem Wasser fast ganz unlöslichen Rückstand gaben, der sich auch in Ammoniak viel schwieriger löste als Hypoxanthin oder Xanthin, und dafs dieser Rückstand mit Salpetersäure abgedampft gleich dem Xanthin einen gelben Fleck gab, der aber

mit Natronlauge übergossen nur gelbroth, und nicht gleich dem Xanthin violettroth wurde u. s. w. Von dem salzsauren Xanthin unterschieden sich diese Krystalle ferner durch ihre leichtere Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser.

Deutete schon dieses Verhalten und die grofse Aehnlichkeit der salzsauren Verbindung mit dem salzsauren Guanin aus Guano dargestellt an, dafs diese Basis hier vorhanden sei, so wurde diese Andeutung zur Gewifsheit, als die anfänglich noch etwas gefärbten Krystalle der salzsauren Verbindung durch Digestion mit verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle vollkommen entfärbt und abermals zur Krystallisation gebracht worden war.

0,269 Grm. der reinen lufttrockenen salzsauren Verbindung erlitten bei + 110° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,054 Grm. = 20,0 pC.

0,236 Grm. mit Ammoniak abgedampft, mit kaltem Wasser gewaschen bis das Waschwasser nicht mehr durch Silberlösung getrübt wurde, hierauf mit salpetersaurem Silberoxyd und freier Salpetersäure gefällt, der Niederschlag mit kochender verdünnter Salpetersäure behandelt, gaben 0,147 Chlorsilber = 15,80 pC. Salzsäure; es hinterblieben bei dieser Behandlung 0,155 Grm. Guanin = 65,67 pC. Aus dem Verhältnifs von 15,80 HCl : 65,67 organischer Basis berechnet sich die Aequivalentzahl dieser letzteren zu 151, d. h. der des Guanin.

Es ergiebt sich aber aus dem beim Trocknen bei + 110° stattfindenden Verlust von 20,0 pC., dafs bei dieser Temperatur bereits ein Theil der Salzsäure sich von der schwachen Basis zu trennen beginnt.

Eine andere Krystallisation der salzsauren Verbindung ergab aus 0,147 Grm. Substanz durch Eintrocknen mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbad, Ausziehen mit kaltem Wasser und Fällung der erhaltenen Salmiaklösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd und freier Salpetersäure

0,093 Chlorsilber = 15,64 pC. Salzsäure. Ungelöst blieben 0,103 Grm. bei 110° getrockneten Guanins = 70,00 pC. Guanin.

Bei einem dritten Versuche ergaben 0,212 Grm. der umkrystallisirten salzsauren Verbindung im lufttrockenen Zustande : 0,134 Grm. Chlorsilber und 0,141 Grm. Guanin = 66,53 pC. Guanin und 16,03 pC. Salzsäure. Auch hier ergiebt sich auf 36,4 d. h. 1 Aeq. Salzsäure die Aequivalentzahl des organischen Stoffes = 151, d. h. die Zahl des Guanins.

Diese drei Analysen würden mithin für die salzsaure Verbindung liefern :

	I.	II.	III.
Guanin	65,67	70,00	66,53
Salzsäure	15,80	15,64	16,03
Wasser	18,53	14,36	17,44

und im Mittel

Guanin	67,40
Salzsäure	15,82
Wasser	16,78
	100,00,

woraus sich nach der Formel $C_{10}H_5N_5O_2$, HCl + 4HO als berechnete Zusammensetzung :

Guanin	67,59
Salzsäure	16,30
Wasser	16,11
	100,00

ergiebt.

Die nicht vollständige Uebereinstimmung der drei einzelnen Analysen unter einander erklärt sich einfach aus der Unmöglichkeit, die Substanz bei ihrer leichten Zersetzbarkeit bei höheren Temperaturen von gleichem Gehalte an Wasser zu erhalten.

Uebrigens hat die mit einem Theile der durch Abdampfen mit Ammoniak und sorgfältiges Auswaschen, zuletzt *Auskochen* mit Wasser gereinigten organischen Substanz angestellte weitere Prüfung jeden Zweifel über die Identität mit Guanin gehoben.

Dieselbe ergab nämlich bei der Elementaranalyse aus 0,309 Grm. Substanz 0,454 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser. Die qualitative Stickstoffbestimmung lieferte 232,6 CC. Gasgemenge, wovon 76,6 Stickstoff waren, mithin genau ein Verhältnifs von Kohlenstoff und Stickstoff wie 2 : 1.

Die procentische Zusammensetzung des schwerlöslichen Bestandtheiles der Pancreasflüssigkeit ist mithin :

	gefunden	die des Guanins ist
Kohlenstoff	39,805	39,74
Wasserstoff	3,236	3,31
Stickstoff	46,433	46,36
Sauerstoff	10,526	10,59
	100,000	100,00.

Es ist mithin an der Identität des Körpers mit Guanin kein Zweifel.

Der oben erwähnte, in Salzsäure schwerer lösliche Antheil des durch essigsaures Kupferoxyd gefällten und durch Schwefelwasserstoff zersetzten Gemenges wurde nach der Reinigung als Xanthin erkannt. Sowohl die Löslichkeitsverhältnisse als die Reaction mit Salpetersäure und Aetznatron, endlich die mit einem Theile der Substanz vorgenommene Verbrennungsanalyse, welche in 189,7 CC. des Gemenges von Kohlensäure und Stickstoff ein Verhältnifs von 135,9 Kohlensäure und 53,8 Stickstoff, demnach das Verhältnifs von C : N = $2^1/_2$: 1 ergab, lassen keinen Zweifel, dafs in der Pancreas neben dem Guanin das Xanthin vorhanden sei.

Die Gesammtmenge des aus 20 Pfund Pancreas erhaltenen reinen salzsauren Guanins betrug 1,837 Grm., was nach

der oben angegebenen mittleren Zusammensetzung der Salzsäureverbindung gleich 1,238 reinem Guanin ist. — An reinem Xanthin wurde etwas mehr, nämlich 1,681 Grm. erhalten.

Da nun 20 Pfund bayerisches Gewicht gleich sind 11,20 Kilogrm., so würde sich auf 100 Gewichtstheile frischer Pancreas-Drüse ein Gehalt von 0,01661 Xanthin und von 0,01223 Guanin ergeben. Verglichen mit der aus Muskelfleisch erhaltenen Menge von 0,0026 pC. ergiebt sich mithin *für Darstellung* des Xanthins *die Pancreas-Drüse als vortheilhafter*.

Hypoxanthin gelang es mir nicht in der Pancreas nachzuweisen. Es scheint hier vollständig durch Guanin ersetzt zu sein.

Die weiter fortgesetzte Untersuchung der von dem essigsauren Kupferniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ergab, dafs in den Niederschlägen, die neutrales und hierauf basisch-essigsaures Blei erzeugten, noch geringe Mengen von Guanin und Xanthin vorhanden waren. Inosit konnte in dem durch basisch-essigsaures Blei erzeugten Niederschlag nicht aufgefunden werden.

Dagegen ergab die nach der Behandlung mit obigen Metallsalzen restirende, und von den Metallen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff befreite Mutterlauge die enorme Menge von *6 Unzen* reinem, durch Auflösen in Alkohol von fremden Stoffen befreitem *Leucin*, dagegen nur geringe, kaum wägbare Mengen von Tyrosin. Berechnet man diese Leucinmenge auf 100 Theile Pancreas-Drüse, so ergiebt sich 1,77 pC. der frischen Drüse, oder, da dieselbe einen Wassergehalt von 76 bis 77 pC. besitzt, 7,37 pC. der festen Bestandtheile an Leucin.

Dieser enorme Gehalt an Leucin schien die Annahme zu gestatten, dafs vielleicht die zur Untersuchung genommenen Drüsen nicht mehr ganz frisch gewesen seien. Ob-

schon diese Annahme darin keine Berechtigung hatte, dafs die in Arbeit genommenen 20 Pfund Pancreas noch durchaus geruchlos waren, auch nicht auf einmal, sondern in zwei Partieen waren erhalten worden, so glaubte ich doch der Sicherheit halber einen weiteren Versuch unternehmen zu sollen. Ich veranlafste daher Hrn. Dr. Witte aus Kopenhagen, der zur Zeit in meinem Laboratorium beschäftigt ist, die Pancreas-Drüse eines eben geschlachteten Ochsen alsbald nach dem Tode des Thieres herauszunehmen und sogleich zerschnitten in eine Lösung von Bleizucker zu legen und darin zum Laboratorium zu bringen. Es wurde zwar keine quantitative Bestimmung vorgenommen, allein durch das Auskochen der so präparirten Pancreas-Drüse und die weitere Behandlung und Eindampfen des bleifrei gemachten Decoctes so viel Leucin erhalten, dafs daraus mit Sicherheit geschlossen werden konnte, dafs das Leucin in der Pancreas präexistire und nicht erst in Folge cadaveröser Zersetzung auftrete.

Ueber das Stickstoffchrom;

von *C. E. Ufer* *).

Stickstoffchrom ist bekanntlich von Schrötter **) zuerst als solches erkannt worden. Liebig ***) leitete im Jahre 1831 über die Verbindung von Ammoniak mit Dreifach-Chlor-

---

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation, Göttingen 1859.

**) Diese Annalen XXXVII, 148.

***) Pogg. Ann. XXI, 359.

chrom (erhalten durch Einleiten von Ammoniak in Chromacichlorid, welches damals noch für $CrCl^3$ gehalten wurde) in einer Glasröhre einen Strom Ammoniakgas und erhielt dabei einen schwarzen Körper, den er auch noch dadurch darstellte, dafs er über erhitztes Chromchlorür Ammoniakgas leitete. Seine Haupteigenschaft war die, dafs er an der Luft erhitzt zu schön grünem Oxyd verbrannte und unter dem Polirstahl Metallglanz annahm. Auf diese Thatsachen gestützt nahm Liebig, ohne eine weitere Untersuchung darüber zu machen, diesen schwarzen Körper für metallisches Chrom. Bei seinen Untersuchungen über das Verhalten der Metalle und Metalloxyde gegen Ammoniak wurde Schrötter auch auf diesen Körper geführt. Er mengte den braunen Körper, welchen er durch Erhitzen von Chromchlorid in Ammoniakgas erhielt, innig mit überschüssigem Kupferoxyd, erhitzte das Ganze in einer Verbrennungsröhre, und fand, dafs sich unter einer schönen Feuererscheinung ein Gas entwickelte, welches er als Stickgas erkannte. Da diefs also nur aus dem braunen Körper herrühren konnte, so war damit erwiesen, dafs derselbe kein metallisches Chrom war. Durch einen zweiten Versuch erkannte Schrötter, dafs bei der Verbrennung des braunen Körpers mit oxydirenden Metalloxyden nach vorhergegangener gehöriger Austrocknung kein Wasser auftrat, die Verbindung somit keinen Wasserstoff enthielt. Sie konnte demnach nur Stickstoffchrom sein.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ermittelte Schrötter dadurch, dafs er eine genau abgewogene, vorher gehörig getrocknete Menge davon in eine Röhre mit cylindrischer Erweiterung gab und dann unter fortwährendem Erhitzen trockenes Sauerstoffgas darüber leitete, wodurch das Stickstoffchrom sich unter Entwickelung von Stickgas und etwas salpetrigen Dämpfen in grünes Chromoxyd verwandelte. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis die dabei eintretende Feuer-

erscheinung beendigt war und keine salpetrigen Dämpfe mehr auftraten. Er fand hiernach die Formel zu N_5Cr_2 *). Dabei bemerkt er jedoch selbst, dafs es schwer halte, den Körper frei von einer kleinen Menge von Ammoniak zu erhalten, wodurch immer bei der Verbrennung eine kleine Spur Wasser gebildet werde. Diefs mag wohl der Grund sein, wefshalb obige Formel für das Stickstoffchrom einige Unwahrscheinlichkeit besitzt. Eine andere Quelle von Fehlern, deren Beseitigung Schrötter bei der Darstellung auch nicht in seiner Gewalt hatte, liegt immer darin, dafs bei der Zersetzung des Chromchlorids durch Ammoniak die völlige Umwandlung in Chromstickstoff äufserst schwer zu bewerkstelligen ist, so dafs Schrötter selbst angiebt, man müsse das Product wiederholt aus der Röhre nehmen, fein zerreiben und dann aufs Neue mit Ammoniak behandeln, um einer völligen Zersetzung möglichst nahe zu kommen.

Ich habe es in dem Folgenden versucht, ebenfalls die Formel des Stickstoffchroms festzustellen, und bin hierbei, wie man sehen wird, zu ganz anderen Resultaten gelangt. Ich wandte dabei eine Methode an, das unzersetzte Chlorchrom, welches immer dem Chromstickstoff hartnäckig anhängt, davon auf nassem Wege zu entfernen. Bei der Besprechung der Analyse werde ich die Mittel und Wege genau beschreiben, wie ich diefs ausgeführt habe, und gleichzeitig angeben, welche Reactionen des Chromstickstoffs sich mit Leichtigkeit aus meiner Formel erklären lassen.

Darstellung des Stickstoffchroms. — Die Bereitungsweise dieses Körpers macht gar keine Schwierigkeiten. Nach der

---

*) Diese Annalen XXXVII, 150. Diese Angabe beruht indefs auf einem Druckfehler, da diese Formel mit den Resultaten von Schrötter's Analysen nicht in Einklang zu bringen ist. Gmelin hat sie corrigirt zu Cr_4N_5.

von Schrötter angegebenen Vorschrift erhitzt man trockenes reines Chromchlorid *) in einer Glasröhre in einem Strom reinen trockenen Ammoniakgases so lange, bis sich kein Salmiak mehr bildet, wobei er hinzufügt, dafs man, um einer vollständigen Zersetzung sicher zu sein, das Product mehrmals aus der Röhre nehmen, fein zerreiben und aufs Neue wieder mit Ammoniak behandeln müsse, und diefs so fort, so lange als sich beim Glühen noch Salmiak entwickelte. Diesen Weg zur Darstellung des Stickstoffchroms habe ich immer eingeschlagen und habe auch stets ein gutes Resultat erhalten, obgleich es mir auch geglückt ist, noch auf andere Weise diesen Körper darzustellen. Leitet man so über völlig trockenes Chromchlorid (man kann es leicht durch Erhitzen bis zu 120 Grad vom hygroscopischen Wasser befreien, ohne Gefahr zu laufen, dafs es sich bei dieser Temperatur schon zersetzt), das in einer Glasröhre dünn ausgebreitet liegt, unter starkem Erhitzen einen Strom Ammoniakgas, so sieht man bald, dafs das violette Chlorid seine schöne Farbe verliert, zuerst dunkelgrün **) wird und endlich bei stärkerem

---

*) Reines Chromchlorid ist nach Wöhler's Verfahren nur zu erhalten bei Anwendung einer fehlerfreien Porcellanröhre, in welcher eine so grofse Hitze gegeben werden kann, dafs das entstandene Chromchlorid sublimirt. Bei Anwendung einer irdenen, inwendig nicht glasirten Röhre geschah es einmal, dafs nebenbei auch durch die Einwirkung des Chlorgases auf die Thonmasse der Röhre bei Gegenwart von Kohle sich Chlorsilicium und Chloraluminium bildeten, welche sich dem erhaltenen Chlorid beimischten.

**) Diesen dunkelgrünen Körper konnte ich leider nie völlig rein d. h. ganz frei von schwarzem Stickstoffchrom erhalten, so dafs es mir möglich geworden wäre, darüber nähere Auskunft zu geben. So viel ich nach den Reactionen urtheilen darf, besteht er aus einer Verbindung von Chromchlorid mit Ammoniak und entsteht bei einer zur Umwandlung des Chromchlorids in Stickstoffchrom noch nicht hinreichend hohen Temperatur. Mit Kalilauge in der Kälte behandelt bleibt er ganz unverändert; beim

Erhitzen sich in eine schwarze Masse von Stickstoffchrom verwandelt. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die Bildung von Salmiak aufhört, wozu jedoch zuletzt eine so bedeutende Hitze nöthig ist, als die Glasröhre ertragen kann. Nach den Resultaten meiner Analysen betrachte ich das Stickstoffchrom als zusammengesetzt nach der Formel Cr_2N, und darnach erklärt sich die Bildung des Körpers leicht nach der Gleichung :

$$Cr_2Cl_3 + 4\,NH_3 = Cr_2N + 3\,(NH_3,\,HCl).$$

Die einzige Vorsicht, welche man bei der Darstellung anzuwenden hat, besteht darin, dafs man mit dem Erhitzen des Chromchlorids nicht eher beginnt, bis durch das Ammoniak auch die letzte Spur atmosphärischer Luft aus dem ganzen Apparate vertrieben ist, indem sonst sowohl das Chromchlorid als der Chromstickstoff bekanntlich theilweise in Chromoxyd verwandelt werden. Nach Beendigung des Versuchs liefs ich jedesmal im Ammoniakstrom erkalten.

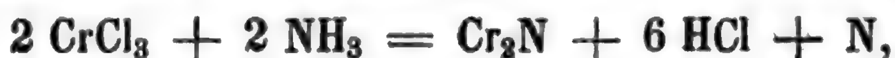
Das so entstandene Stickstoffchrom besitzt eine schwarze, an den Glaswänden dunkelbraune Farbe. Es ist aber noch keinesweges rein, sondern enthält noch unzersetztes Chromchlorid beigemengt, von dem es, wie schon bemerkt, nach Schrötter's Angabe dadurch befreit werden kann, wenn man es fein zerreibt und nochmals im Ammoniakstrom er-

Kochen damit zersetzt er sich in flockiges Chromoxydhydrat unter starker Ammoniakentwickelung. Beim Glühen an offener Luft entwickelt er Chlor und Salmiak und hinterläfst unlösliches grünes Chromoxyd. Beim Kochen mit Säuren verändert er sich gar nicht; dagegen löst er sich langsam beim Digeriren mit Zinn und Salzsäure zu einer grünen Lösung von Chromoxyd. Vielleicht ist es dieser Körper, welcher bei der Bereitung des Chromstickstoffs der völligen Zersetzung durch Ammoniak hartnäckig widersteht und also immer darin enthalten ist. Dann erklärt sich auch aus seiner schwierigen Zersetzbarkeit durch Zinn und Salzsäure, wefshalb zur Darstellung eines völlig chlorfreien Präparats die Digestion mit Zinn und Salzsäure so lange fortgesetzt werden mufs.

hitzt. Dieses habe ich auch öfters wiederholt, bei einer Portion sogar fünfmal, ohne indefs auf diese Weise das Stickstoffchrom völlig frei von unzersetztem Chromchlorid zu erhalten; sobald Proben davon an offener Luft erhitzt wurden, trat immer noch deutlich der Geruch nach Chlor auf. Da mir ein solches Product wenigstens für die Analyse ungeeignet erschien, so versuchte ich auf andere Weise das beigemengte Chlorid vom Stickstoffchrom zu trennen, und hatte dazu einen Fingerzeig in dem Umstande, dafs violettes Chromchlorid, wie Peligot zuerst beobachtet hat, mit einer nur geringen Menge von Chromchlorür in wässeriger Lösung in die lösliche Modification übergeführt wird und sich dann mit Leichtigkeit zu einer grünen Flüssigkeit löst. Ein Versuch, den ich behufs der Zersetzung des Chromstickstoffs auch mit diesem in der Art anstellte, dafs ich eine Probe davon mit Wasserstoff im Status nascens in Berührung brachte, ergab das Resultat, dafs dieser dadurch nicht oder nur äufserst wenig zersetzt werde, und somit hatte ich im Zink und der Salzsäure ein Mittel, beide Körper zu trennen und das Chromchlorid zu lösen. Alles Stickstoffchrom habe ich mir auf diese Weise durch Digestion mit concentrirter Salzsäure und metallischem Zinn (weil diefs als Stanniol leichter rein zu erhalten ist als Zink) von Chlorid befreit. Die grüne Flüssigkeit wurde nach völliger Auflösung des Zinns abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, und darauf das Filter mit dem ungelösten Stickstoffchrom bei 100 bis höchstens 120 Grad vollständig getrocknet. Hierbei ergab sich, dafs das Präparat frei von Chlor war, wenn die Digestion mit Zinn und Salzsäure lange genug fortgesetzt worden war. Eben so wenig konnte ich bei allen Analysen mit Ausnahme von einer einen Chlorgehalt finden, der auf das Resultat der Analyse von Einflufs hätte sein können, und kann somit ganz sicher sein, dafs

in dieser Beziehung das angewandte Material rein war. Noch weniger konnte ich bei den Prüfungen einen Wasserstoffgehalt darin erkennen, wenn die Austrocknung gehörig geleitet worden war, da dieser sich doch beim Verbrennen in Sauerstoffgas als Wasserdampf hätte zeigen müssen. Eben so wenig konnte wohl Ammoniak dem Producte beigemengt sein, da diefs durch die Digestion mit Salzsäure längst entfernt worden wäre. Da also alle Versuche zur Nachweisung anderer Körper negative Resultate ergaben, so konnte die auf diese Weise dargestellte Substanz nichts anderes als reines Stickstoffchrom sein.

Dieser Weg zur Darstellung des Chromstickstoffs ist indessen nicht der einzige, obwohl er immer am leichtesten und sichersten zum Ziele führt. Schon Liebig *) hat bei seiner Beobachtung des Stickstoffchroms dasselbe aus dem Chromacichlorid erhalten, indessen wohl gemengt mit Chromoxyd. Diese Methode habe ich nie versucht, da ich doch kein reines Präparat erhalten hätte. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chromacichlorid besteht hierbei wahrscheinlich darin, dafs das Ammoniak das darin enthaltene Chromsuperchlorid unter Bildung von Stickgas und Salzsäure in Chromstickstoff verwandelt, nach der Gleichung:



$$2\,CrCl_3 + 2\,NH_3 = Cr_2N + 6\,HCl + N,$$

während die darin enthaltene Chromsäure unter Bildung von Wasser und Stickgas zu Chromoxyd desoxydirt wird:

$$2\,CrO_3 + NH_3 \text{ können geben } Cr_2O_3 + 3\,HO + N.$$

Hiernach erklärt es sich auch, warum durch Hinüberleiten von Ammoniak über Chromsäure kein Stickstoffchrom, sondern nur Chromoxyd entsteht. Das Auftreten von Wasser scheint überall der Bildung von Stickstoffchrom hinderlich zu sein.

---

*) Pogg. Ann. XXI, 359.

Man kann auch Stickstoffchrom erhalten, wenn man ein Gemenge von Chromchlorid und Salmiak in einer Röhre in einem indifferenten Gasstrom, z. B. Wasserstoffgas erhitzt, wenn man Sorge trägt, dafs man nicht eher erhitzt, bis alle Luft aus dem Apparate vertrieben ist. Die vollständige Zersetzung, welche sich leicht aus der Gleichung ergiebt:

$$Cr_2Cl_3 + NH_4Cl = 4HCl + Cr_2N$$

ist indefs hier noch weniger leicht zu bewirken, wie bei der Darstellung aus Chromchlorid und Ammoniak, und ich habe diesen Weg daher nie zur Bereitung meines Materiales eingeschlagen. Erhitzt man dabei bis zum Rothglühen, so geht die umgekehrte Zersetzung vor sich, d. h. aus Salzsäure und Stickstoffchrom bilden sich Ammoniak und Chromchlorid, wovon später noch mehr die Rede sein soll. Bei dieser Darstellungsmethode tritt die schon oben beschriebene grüne Verbindung besonders in grofser Menge auf und sie wirkt am meisten der völligen Zersetzung hindernd entgegen.

Ein Versuch, Stickstoffchrom zu erhalten durch Zusammenschmelzen von neutralem chromsaurem Kali mit Salmiak unter einer Decke von Chlornatrium im Platintiegel lieferte kein Resultat. Die Masse hatte sich ganz in grünes Chromoxyd verwandelt.

Nachdem ich mir so eine hinlängliche Menge von Material verschafft, schien es mir vor allen Dingen wichtig, die Zusammensetzung meines Körpers zu erforschen, um zu sehen, welcher Formel er sich anpasse, und diefs um so mehr, als die von Schrötter angegebene Zusammensetzung einige Unwahrscheinlichkeit besitzt. Ich habe zu dem Ende vier Analysen desselben angestellt und zwar auf drei von einander unabhängigen Wegen. Hierbei habe ich besondere Aufmerksamkeit auf die Bereitung und Reinigung des zu den Analysen dienenden Materiales angewandt, aber dennoch einmal noch einen Gehalt an Chlor darin nachweisen können. Das durch

Glühen im Ammoniakstrom erhaltene Stickstoffchrom wurde fein gerieben, dann 3 Stunden lang mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht, wobei die grüne Farbe einer Chromoxydlösung entstand. Das zurückbleibende schwarze Stickstoffchrom wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und vollständig bei 100 bis 120° getrocknet; es hatte nach dem Trocknen eine glänzend schwarze Farbe angenommen. Zu den Analysen wurde Substanz von verschiedener Bereitung verwandt.

Resultate der Analyse. — I. 0,700 Grm. Substanz, vollständig bei 120° getrocknet, in einer Kugelröhre in Sauerstoffgas behutsam geglüht und in Chromoxyd verwandelt, gaben 0,7965 Chromoxyd, entsprechend 0,5495 Chrom. Da also 0,700 Grm. Substanz 0,5495 Chrom enthalten, so bleiben für Stickstoff noch 0,1505 Grm., d. h. 100 Gewichtstheile Stickstoffchrom enthalten :

78,5 pC. Chrom.
21,5 pC. Stickstoff.

II. 0,7862 Grm. Stickstoffchrom wurden mit dem 3fachen Gewicht eines Gemenges von Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, bis die Masse ruhig flofs und rein gelb geworden war. Die Schmelze löste sich in Wasser vollständig auf. Sie wurde mit Salpetersäure annähernd neutralisirt, doch so, dafs sie noch schwach alkalisch blieb, und dann die darin enthaltene Chromsäure durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgefällt. Hierbei konnte es trotz aller Vorsichtsmafsregeln nicht verhindert werden, dafs ein Theil der Chromsäure zu Chromoxyd desoxydirt wurde und als solches mit grüner Farbe in Lösung blieb*); diefs wurde

*) Da durch Schmelzen des Chromstickstoffs mit Salpeter neben chromsaurem Kali auch salpetrigsaures Kali entstanden war, so wurde dieses durch Hinzugeben einer Lösung von salpetersaurem

nachträglich durch Ammoniak aus der Lösung gefällt und als Chromoxyd gesammelt, geglüht und in Rechnung gebracht. Nach dem Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls und des hinzugefügten Chromoxyds betrug das Gesammtgewicht desselben 0,909 Grm., entsprechend 0,6290 Chrom. Für Stickstoff blieb also 0,1572 Grm. Hiernach berechnet sich der Procentgehalt :

Chrom	80,01 pC.
Stickstoff	19,99 pC.

III. 0,683 Grm. Stickstoffchrom wurden mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, dann in Wasser gelöst, wobei kein Rückstand blieb, und die Chromsäure mit Alkohol und Salzsäure zu Chromoxyd desoxydirt. Aus der Lösung wurde durch Ammoniak das Chromoxyd nach allen Regeln gefällt, darauf zum Sieden erhitzt. Nach dem Glühen betrug die Menge Chromoxyd 0,799 Grm., entsprechend 0,551 Grm. Chrom. Hiernach sind also in 100 Theilen Chromstickstoff enthalten :

Chrom	80,65 pC.
Stickstoff	19,35 pC.

IV. 0,736 Grm. Stickstoffchrom gaben in Sauerstoffgas geglüht 0,841 Grm. Chromoxyd, entsprechend 0,580 Grm. metallischem Chrom. Für Stickstoff bleiben somit noch 0,156 Grm. Hiernach sind also in 100 enthalten :

Quecksilberoxydul ebenfalls zersetzt, so dafs ein salpetrigsaures Quecksilberoxydul resultiren sollte, was jedoch nicht zu existiren scheint. Es erfolgte Aufbrausen unter Freiwerden von Stickgas, was nur von freigewordener salpetriger Säure herrühren kann. Beim nachherigen Absetzen des Niederschlags war die überstehende Flüssigkeit deutlich braun gefärbt von chromsaurem Chromoxyd. Es hat mir nie gelingen wollen, eine Lösung von chromsaurem Salz, welche gleichzeitig salpetrigsaures Salz enthielt, durch Zusatz von Hg_2O, NO_5 vollständig in chromsaures Quecksilberoxydul zu verwandeln, ohne dafs nicht ein Theil der Chromsäure reducirt worden wäre.

Chrom	78,8 pC.
Stickstoff	21,2 pC.

Ueber die Analysen mag noch Folgendes gesagt sein :

Die gröfste Genauigkeit besitzen nach der Methode der Bestimmung die Analysen I und IV. Die hierzu angewandten Mengen Stickstoffchrom enthielten keine Spur Chlor mehr, wie ich mich beim Glühen im Sauerstoffstrome überzeugen konnte, dagegen eine geringe Menge Wasserstoff, welcher bei der Verbrennung als ein Hauch von Wasserdampf auftrat und welchen auch Schrötter stets gefunden hat. Die Menge desselben war indefs so gering, dafs ich überzeugt bin, sie werde auf die Resultate der Analyse keinen erheblichen Einflufs haben. Andere Bestandtheile waren nicht darin enthalten.

Die dritte Analyse leidet dadurch an Ungenauigkeit, weil das geglühte Chromoxyd noch eine Spur Kali, aus der Lösung stammend, hartnäckig festgehalten hatte, wovon es bekanntlich sehr schwierig frei zu erhalten ist. Nach dem Glühen konnte daraus eine schwach gelbe Lösung von chromsaurem Kali ausgezogen werden.

Das Material der zweiten Analyse enthielt, wie ich mich nachträglich durch einen besondern Versuch überzeugte, noch 0,4 pC. Chlor von der Bereitung her. Nehmen wir an, dafs diefs in der Substanz noch als Chromchlorid (wahrscheinlicher noch wohl als weifses Chromchlorür $CrCl$) enthalten gewesen ist und bringen es demgemäfs in Abzug, so ergiebt sich auch hierfür :

Chrom	79,6 pC.
Stickstoff	20,4 pC.

Fassen wir die Resultate zusammen und halten alle Analysen, mit Ausnahme der dritten, welche als die ungenaueste betrachtet werden kann, für gleich genau, so ergiebt sich als Durchschnittszahl für den Procentgehalt an den Bestandtheilen :

Chrom	79,1 pC.
Stickstoff	20,9 pC.,

was ziemlich nahe mit der Formel Cr_2N übereinkommt, nach welcher in 100 Theilen Stickstoffchrom enthalten sein müssen:

79,2 pC. Chrom.
20,8 pC. Stickstoff.

Was nun die von Schrötter*) für das Stickstoffchrom angegebene Formel Cr_2N_5 betrifft, so glaube ich nach meinen Beobachtungen bei der Darstellung und Untersuchung desselben darauf schliefsen zu dürfen, dafs Schrötter noch ein chlorhaltiges Product unter Händen gehabt hat. Da es mir, wie schon bemerkt, nicht gelingen konnte, einen Chromstickstoff durch fünfmaliges Glühen in Ammoniakgas frei von Chlor zu erhalten, so mufs ich es überhaupt bezweifeln, ob er je auf diesem Wege ganz rein dargestellt werden wird. Eben dieser Umstand machte mich an der Richtigkeit der Zusammensetzung des Chromstickstoffs, wie sie Schrötter gefunden hat, zweifeln und veranlafste mich um so mehr, einen Weg ausfindig zu machen, auf welchem das Chlor daraus entfernt werden könnte. Nach meinen angestellten Analysen glaube ich, dafs jetzt über die Zusammensetzung des Stickstoffchroms kein Zweifel mehr herrschen kann. Nur etwa der Umstand könnte als Einwand dienen, dafs der Stickstoffgehalt nicht direct bestimmt worden ist. Was diefs betrifft, so mufs ich dabei bemerken, dafs mir kein Weg bekannt ist, nach welchem diefs bei diesem Körper mit der erforderlichen Genauigkeit geschehen könnte. Es ist nämlich die ungemein schwierige Zersetzbarkeit durch stickstofffreie Reagentien, welche einem derartigen Versuche im Wege steht und es verhindert, dafs man hier nach den gewöhnlichen Regeln verfahren kann.

---

*) Diese Annalen XXXVII, 150.

Weiter unten werde ich diefs bei den Zersetzungen des Chromstickstoffs noch näher zu zeigen suchen.

Abgesehen von einer einfacheren Formel, welche sich aus meinen Analysen ableitet, hat dieselbe noch a priori eine Wahrscheinlichkeit defshalb für sich, weil die Bildungsweise desselben aus Chromchlorid und Ammoniak dann eine vollständige Wechselzersetzung der Bestandtheile wird. Gerade diese Processe der wechselseitigen Zersetzung sind es, welche in der Chemie so häufig auftreten, dafs man vermittelst derselben ja Körper von höchst geringen Verwandtschaften mit einander verbinden kann. Ohne eine Formel für das Stickstoffchrom zu haben, würde man von vornherein die Bildungsgleichung :

$$Cr_2Cl_3 + NH_3 = 3HCl + Cr_2N$$

für möglich, ja wahrscheinlich halten. So viel mir bekannt, entstehen die bis jetzt gut untersuchten Verbindungen des Stickstoffs mit den Metallen und Metalloïden, soweit sie isolirt dargestellt sind, immer nur durch eine genaue wechselseitige Zersetzung der Bestandtheile. So findet bei der Bildung des von Wöhler genau untersuchten Stickstoffbors eine wechselseitige Zersetzung zwischen der Borsäure und Ammoniak statt:

$$BO_3 + NH_3 = 3HO + BN.$$

Dasselbe wiederholt sich beim Stickstoffkupfer, Stickstoffquecksilber und noch mehreren anderen, und wenn man Analogieen auch hier beim Stickstoffchrom gelten lassen will, so ist die einer Wechselzersetzung entsprechende Formel Cr_2N also hierdurch allein schon wahrscheinlich. Kommt hier noch die Bestätigung durch die Analyse hinzu, so wird es wohl gerechtfertigt erscheinen, obige Formel auch für richtig zu nehmen, wenngleich durch eine Analyse die directe Bestimmung des Stickstoffs nicht ausgeführt ist.

Nachdem so die Zusammensetzung des Chromstickstoffs ermittelt war, blieb mir noch übrig, das qualitative Verhalten

desselben gegen einwirkende Reagentien genau zu studiren, um so mehr, als hierüber noch gar nichts bekannt ist. Die Angaben von Schrötter beschränken sich auf einige Eigenschaften desselben, welche gerade bei der Analyse in Betracht kommen.

Eigenschaften des Stickstoffchroms. — Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Stickstoffchrom ist immer ganz schwarz; nur die an den Glasröhren, in denen es dargestellt wurde, anhängenden Theile erscheinen in dieser feinen Vertheilung dunkelbraun. Es ist ganz amorph, schwer, pulverig, beschmutzt die Finger bei der Berührung und läfst sich leicht zerreiben, kurz es hat das Ansehen wie die durch Reduction ihrer Oxyde durch Wasserstoffgas erhaltenen pulverförmigen Metalle. Es hat die auffallende Eigenschaft, das Ammoniakgas, wenn es darüber geleitet wird, bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur — bei anfangender Rothglühhitze — in seine Bestandtheile zu zerlegen, eine Eigenschaft, die es also mit den Wolframamidverbindungen theilt. Diese noch unerklärte Zersetzung des Ammoniaks tritt hier so stark hervor, dafs bei der Bereitung des Stickstoffchroms aus Chromchlorid und Ammoniak gegen Beendigung des Processes ein Moment eintritt, wo nicht mehr der Geruch des Ammoniaks am Ende der Röhre wahrgenommen werden kann, sondern statt dessen Stickgas und Wasserstoffgas auftreten. Die Zersetzung kann dann stets als beendigt angesehen werden.

Ein besonders merkwürdiges Verhalten zeigt das Stickstoffchrom gegen andere Körper darin, dafs es von den meisten derselben durchaus nicht verändert wird, von denen man wenigstens eine energische Einwirkung auf das darin enthaltene Chrom erwarten sollte. Es gleicht hierin dem Stickstoffbor in Bezug auf das Verhalten gegen Alkalien und Säuren, ist aber verhältnifsmäfsig auch durch Reagentien,

welche doch einwirken, noch schwieriger zersetzbar. Im Folgenden will ich das Verhalten desselben gegen die gewöhnlichen Reagentien etwas genauer beschreiben.

Zersetzungen des Stickstoffchroms. — Stickstoffchrom an offener Luft bis zur Rothglühhitze erhitzt geht, wie auch schon Schrötter beobachtet hat, unter Feuererscheinung und Verlust von Stickgas in grünes unlösliches Chromoxyd über. Enthält die Substanz noch Chlor, so entweicht diefs auch gasförmig, und es kann auf diese Weise stets eine Prüfung auf Chlor ausgeführt werden. Noch intensiver mit schön rothem Lichte geht diese Oxydation vor sich, wenn man das Glühen in einem Strome von Sauerstoffgas vornimmt. Die Bildung von rothen Dämpfen, wie Schrötter angiebt, konnte ich indefs nicht beobachten; vielleicht hat er das Chlor gemeint, welches er noch in seinem Präparat gehabt haben wird und das hierbei auch frei wird. Diese Zersetzung habe ich, wie auch Schrötter, mit Vortheil zur Analyse des Körpers angewandt.

Mit Kalihydrat geschmolzen blieb Stickstoffchrom bei vier Versuchen, selbst bei einem zweistündigen Schmelzen unverändert; nur eine Spur davon hatte sich in gelbes chromsaures Kali verwandelt. Diese noch bei keinem Stickstoffmetall gefundene Unzersetzbarkeit ist hier um so merkwürdiger, als das Chrom doch vorzugsweise leicht mit Kali chromsaure Salze bildet. Ebensowenig trat auch Ammoniak dabei auf. Vielleicht liegt die Temperatur zu hoch, bei welcher eine Einwirkung des Kalis auf Stickstoffchrom stattfindet, da es doch immerhin höchst wahrscheinlich ist, dafs eine Zersetzung herbeigeführt werden kann. Ein anderer Versuch, Stickstoffchrom mit Wasser und Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 190° ausgesetzt, ergab ebenfalls, dafs auch hierbei Stickstoffchrom durch wässeriges Kali nicht zersetzt wird.

Verdünnte Säuren und Alkalien sind, wie bereits angeführt, sowohl in der Kälte als beim Kochen ganz ohne Wirkung darauf. Eben so wenig wird es von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure in der Kälte oder Wärme verändert; concentrirte Schwefelsäure löst es langsam in der Kälte ohne Gasentwickelung zu einer röthlichen Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Ammoniak auf, doch ist diese Zersetzung schwierig vollständig zu bewerkstelligen. Königswasser wirkt allein lösend darauf, wenn es anhaltend damit gekocht wird, aber auch hier gelingt es schwierig, allen Chromstickstoff zu zersetzen.

Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien wirken auch schon in der Kälte ein. Unter fortwährender Entwickelung von Stickgas erfolgt eine gänzliche Lösung und Bildung von chromsaurem Alkali.

Mit oxydirend wirkenden Metalloxyden innig gemischt und geglüht, verbrennt Stickstoffchrom mit rothem Lichte zu Chromoxyd unter Freiwerden von Stickgas, ohne dafs hierbei salpetrige Dämpfe wahrgenommen werden konnten. Der Versuch gelingt nur bei Anwendung von nicht flüchtigen Metalloxyden, z. B. Mennige oder Kupferoxyd; dagegen bleibt Quecksilberoxyd ohne Wirkung darauf, weil seine Zersetzung bei einer Temperatur erfolgt, welche zur Verbrennung des Stickstoffchroms noch nicht hoch genug ist.

Die interessante Zersetzung, welche das Stickstoffbor nach Wöhler's Untersuchungen beim Schmelzen mit trockenem kohlensaurem Natron erleidet, wobei es bekanntlich gerade auf in borsaures und cyansaures Natron sich verwandelt, veranlafste mich, diefs auch hier beim Stickstoffchrom zu versuchen. Zu dem Ende wurde ein Theil davon mit überschüssigem (wenigstens dem dreifachen Gewicht) kohlensaurem Natron drei Stunden lang im bedeckten Tiegel über der Spirituslampe im Flufs erhalten, wobei die Masse gröfsten-

theils unverändert schwarz blieb. Nur ein kleiner Theil hatte sich in neutrales chromsaures Natron verwandelt und konnte als eine gelbe Lösung beim Behandeln mit Wasser erhalten werden. Das ungelöst gebliebene Stickstoffchrom wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach sauer gemacht, wodurch die in der Masse entstandene Cyansäure, falls sie darin enthalten war, jedenfalls in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden mufste, welches letztere dann durch die Salzsäure gebunden blieb. Es zeigte sich aber, dafs kein Ammoniak in der Lösung enthalten war, da beim Uebersättigen mit Kali dasselbe nicht entdeckt werden konnte, dafs somit auch kein cyansaures Salz darin enthalten gewesen war. Stickstoffchrom wird also durch schmelzendes kohlensaures Natron nicht verändert und die geringe Menge von chromsaurem Natron, welche dabei entstanden war und sich nur durch Oxydation des Stickstoffchroms gebildet haben konnte, kann vielleicht mit allem Recht dem Einflufs der atmosphärischen Luft während eines so langen Schmelzens zugeschrieben werden, um so mehr, als einerseits Chromstickstoff an der Luft leicht verbrennt und andrerseits Chromoxyd bekanntlich mit schmelzendem kohlensaurem Natron sich leicht in chromsaures Salz verwandelt, wenn die Luft Zutritt hat. Das bei diesem Versuche unzersetzte Stickstoffchrom zeigte noch alle seine Eigenschaften, löste sich nicht in Säuren, verbrannte dagegen beim Erhitzen an der Luft zu Chromoxyd.

Schmelzender Salpeter wirkt auf Stickstoffchrom sehr energisch ein; es erfolgt eine Verpuffung unter so heftigem Entweichen von Stickgas, dafs der Deckel vom Tiegel geschleudert wird. Dabei bilden sich aber keine rothen Dämpfe. Zuerst entsteht nur Chromoxyd, wie man sehen kann, wenn man nach dem Verpuffen sogleich den Deckel aufhebt, und bei stärkerem Schmelzen verwandelt sich diefs mit dem überschüssigen Salpeter vollständig in eine ruhig fliefsende Masse

von neutralem chromsaurem Kali. Da ich diese leichte Zersetzung gerade für die Analyse des Stickstoffchroms geeignet hielt, so wurde zur Verminderung der Einwirkung zuerst ein Gemenge von Stickstoffchrom und kohlensaurem Natron in Flufs gebracht und hierin der Salpeter nach und nach eingetragen, bis die Masse beim Erkalten rein gelb erschien.

Chlorsaures Kali verhält sich gegen Chromstickstoff beim Schmelzen analog wie Salpeter. Die Oxydation ist noch heftiger. Die Masse wird beim Erkalten dunkelroth und beim Auflösen in Wasser resultirt eine Chromsäurelösung, die beim Stehen eine braune Lösung von chromsaurem Chromoxyd bildet. Nach längerer Zeit setzt sich hieraus ein brauner Niederschlag ab, während Chlorkalium und etwas neutrales gelbes chromsaures Kali in Lösung bleibt.

Chromstickstoff mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis 220° erhitzt bleibt ganz unverändert, so dafs das Wasser ungefärbt bleibt. Eben so wenig tritt eine Zersetzung ein, wenn in einem Kohlensäuregasstrom Wasserdämpfe darüber geleitet werden bei einer so hohen Temperatur, wie sie eine böhmische Glasröhre nur ertragen kann. Er bleibt ganz schwarz, und es konnte auch nicht Ammoniak unter den entweichenden Gasen nachgewiesen werden. Uebrigens ist es doch höchst wahrscheinlich, dafs auch das Stickstoffchrom von Wasserdämpfen zersetzt wird, sobald nur die Temperatur hoch genug gesteigert wird, da es sonst unter allen Stickstoffmetallen die einzige Ausnahme bilden würde. Auch hier wird es nur die ungemein schwierige Zersetzbarkeit sein, welche verhindert, dafs diese Zersetzung bei niedriger Temperatur statt findet. Leider gestattete es mein Material nicht, die Reaction noch einmal in einer Porcellanröhre bei stärkerer Hitze vorzunehmen.

Eben so wenig wirkt trockenes Wasserstoffgas auf das Stickstoffchrom in der Glühhitze ein, da sonst unzweifelhaft

Ammoniak entstanden wäre unter Zurücklassung von metallischem Chrom. Weder das eine noch das andere fand statt; das zurückgebliebene Pulver löste sich nicht in Salzsäure, verglimmte dagegen an der Luft, war also noch Chromstickstoff.

Auch Flufssäure zeigt weder in der Kälte noch beim Kochen die geringste Einwirkung auf Chromstickstoff.

Die interessanteste Zersetzung zeigt das Stickstoffchrom beim Glühen in einem Strome reinen trockenen Chlorgases. In der Kälte erfolgt keine Einwirkung, aber beim anfangenden Erhitzen erfolgen kleine Explosionen in der Röhre, wohl herrührend von einer Bildung und Wiederzersetzung von Chlorstickstoff. Dabei verflüchtigen sich, besonders anfangs, übelriechende Dämpfe eines braunschwarzen Sublimates, welches sich gröfstentheils in den kälteren Theilen der Röhre ansetzt. Der gröfste Theil der Masse geht aber in schön sublimirtes violettes Chromchlorid über unter Freiwerden von Stickgas, und zwar geschieht diefs vollständig, wenn die Temperatur gesteigert wird. Dieses braunschwarze, besonders anfangs beim gelinden Erwärmen auftretende Sublimat ist leicht flüchtig, löst sich in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure, verhält sich also genau wie das von Rose untersuchte Chromacichlorid $CrCl_3 + 2CrO_3$ und unterscheidet sich von diesem nur eben dadurch, dafs es nicht flüssig ist. Die geringen Mengen, welche sich davon bildeten, verhinderten mich, es genauer zu studiren. — Ein zweiter Versuch, den ich mit einem ganz reinen, chromoxydfreien Stickstoffchrom auf dieselbe Weise anstellte, gab ebenfalls gröfstentheils violettes Chromchlorid und ebenso geringe Mengen des schwarzen Sublimates. Ich weifs nicht, ob man mit Grund die Bildung dieses schwarzen Körpers dem Einflufs der noch im Apparate enthaltenen atmosphärischen Luft zuschreiben kann. Ich

hatte beim zweiten Versuch das Chlorgas schon wenigstens eine halbe Stunde sich entwickeln lassen, ehe ich die Einwirkung durch Erhitzen vor sich gehen liefs. Die Hauptzersetzung bleibt aber immer die Bildung von violettem Chromchlorid und sie läfst sich demnach durch die Gleichung veranschaulichen :

$$Cr_2N + 6\,Cl = Cr_2Cl_3 + NCl_3.$$

Trockenes Salzsäuregas wirkt auf Stickstoffchrom erst bei der Rothglühhitze ein, und auch dann ist eine Zersetzung noch schwierig. Es bilden sich Salmiak und violettes Chromchlorid, welche theilweise zusammen sublimiren, gröfstentheils aber nach ihrer verschiedenen Flüchtigkeit sich getrennt in den kälteren Theilen der Röhre ablagern. Die Zersetzung läfst sich durch die Gleichung ausdrücken :

$$Cr_2N + 4\,HCl = NH_3,\ HCl + Cr_2Cl_3.$$

Ich bin der Meinung, dafs diese Zersetzung einen directen Beweis abgiebt für die Richtigkeit meiner durch die Analyse gefundenen Formel. Dafs der Stickstoff im Chromstickstoff beim Glühen nur in Form von Ammoniak entweiche, war sehr zu erwarten und demnach war eben so wahrscheinlich, dafs dann die übrigen Bestandtheile Chlor und Chrom sich in demselben Verhältnifs vereinigen würden, wie sie bei der Bildung von Ammoniak ausgeschieden wurden. Diefs war beim Versuche vollständig der Fall; es wurde kein Wasserstoffgas frei und überhaupt kein Gas, was leicht hätte bemerkt werden können, da ich während der ganzen Operation die Gase in kaltes Wasser leitete. Von Anfang bis zu Ende wurden die Gase vollständig absorbirt, und diefs beweist zur Genüge, dafs die stattfindende Zersetzung eine vollständige Wechselzersetzung ist. Diese kann nur dann stattfinden, wenn die Formel des Stickstoffchroms zu Cr_2N angenommen wird.

Die merkwürdige Zersetzung, welche nach Wöhler's Untersuchungen die Wolframamidverbindungen zeigen beim

Glühen im bedeckten Tiegel zwischen ausgeglühten Kohlen, wobei sie bekanntlich allen Stickstoff- und Wasserstoffgehalt verlieren und reines Metall zurücklassen, veranlafste mich, auch beim Stickstoffchrom zu untersuchen, ob man auf dieselbe Weise aus demselben metallisches Chrom erhalten könnte. Die gröfsere Unzersetzbarkeit desselben liefs mich aber gleich vermuthen, dafs dazu eine gröfsere Hitze nothwendig sei, als bei den Wolframamidverbindungen. Demnach wurde ein kleiner Porcellantiegel ganz mit Stickstoffchrom angefüllt, diefs darin festgedrückt und der Tiegel mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt, welcher zur sicheren Abhaltung von Ofengasen noch mit etwas gepulvertem Borax bestreut wurde. Der Tiegel wurde in einen gröfseren ganz zwischen frisch ausgeglühte Holzkohlen gestellt, diese fest darauf gedrückt, so dafs der Deckel des gröfseren Tiegels auf dem Kohlenpulver im Tiegel ruhte. Endlich wurde dieser Tiegel noch gut verkittet und dann in einem gut ziehenden Windofen einer dreiviertelstündigen Temperatur von Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Beim Erkalten war der kleine Tiegel unversehrt und enthielt als oberste Schicht eine kleine Menge von grünem Chromoxyd, darunter eine grauschwarze, zusammengebackene Masse, welche sich als metallisches Chrom erwies. Sie löste sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung mit der bekannten Farbe des salzsauren Chromoxyds fast vollständig auf und hinterliefs ein dunkelschwarzes Pulver in so geringer Menge, dafs ich es nicht untersuchen konnte. Wahrscheinlich bestand diefs aus noch unzersetztem Stickstoffchrom. Dabei war auch eine kleine Spur grünes Chromoxyd enthalten, was gar nicht auffallen kann, da das angewandte Material aus allen Resten Stickstoffchrom bestand, welche theilweise schon zu andern Zwecken gedient hatten und die dadurch schon leicht etwas Chromoxyd enthalten konnten. Wir sehen demnach auch hier, dafs das

Stickstoffchrom mit den Wolframamidverbindungen die Eigenschaft gemein hat, beim Erhitzen seinen Stickstoffgehalt zu verlieren und Metall zurückzulassen.

Es schien mir interessant, zu erforschen, ob in dem beim letzten Versuche erhaltenen metallischen Chrom auch noch mit Sicherheit Stickstoffchrom nachgewiesen werden könne. Hierzu war jedenfalls die Zersetzung des metallischen Pulvers in Salzsäuregas bei Glühhitze das beste Mittel, da dann das darin enthaltene Stickstoffchrom in Chromchlorid verwandelt werden mufste, während ich andererseits auch dadurch noch die Frage lösen konnte, ob metallisches Chrom durch trockenes Salzsäuregas sich in Chromchlorür verwandele unter Entweichen von Wasserstoffgas. Bei dem Versuche trat allerdings Chromchlorid auf, während Salmiak sich bildete und eine bedeutende Menge Wasserstoffgas frei wurde. Setzen wir nun die Bildung von Chromchlorid ganz auf Rechnung von noch vorhandenem Stickstoffchrom, so mufste ich also jetzt noch das Vorhandensein von Chromchlorür nachweisen. Zu dem Ende wurde die zurückgebliebene schwarze und von Chromchlorid violett gefärbte Masse in ein Glas mit frisch ausgekochtem Wasser geworfen, dessen Luft durch längeres Kochen gänzlich ausgetrieben war, dann das Glas schnell luftdicht verkorkt. Die Masse löste sich bis auf eine geringe Menge unter starker Wärmeentwickelung zu einer grünblauen Flüssigkeit, welche aus Kupferoxydsalzen Kupferoxydul und Kupferchlorür, aus Aetzsublimatlösung Calomel fällte und mit Ammoniak einen grünblauen Niederschlag gab, welcher sich äufserst leicht unter Wasserstoffentwickelung höher oxydirte und dann im überschüssigen Ammoniak sich löste. Diese Reactionen beweisen somit hinlänglich des Vorhandensein von Chromchlorür und hiermit zugleich also, dafs metallisches Chrom sich in einem Strome Salzsäuregas in Chromchlorür verwandelt. Die geringe Menge des schwarzen, in Wasser

nicht löslichen Pulvers bestand aus noch nicht zersetztem Stickstoffchrom, auf welches das salzsaure Gas noch nicht eingewirkt hatte; es konnte mit Leichtigkeit als solches erkannt werden, da es sich in Säuren nicht löste, dagegen langsam in Königswasser, und an der Luft erhitzt zu Chromoxyd verglimmte.

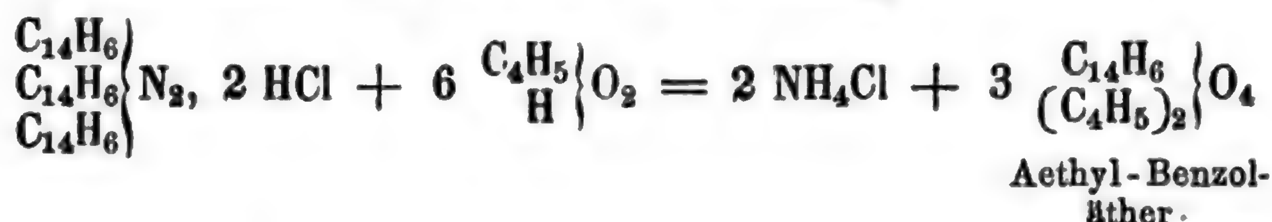
Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

35. Notiz über das Verhalten des salzsauren Hydrobenzamids gegen absoluten Alkohol;

von *W. Lieke.*

Ekman *) stellte für die Zersetzung des salzsauren Hydrobenzamids mit Alkohol die Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}N_2,\ 2\,HCl + 6\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 2\,NH_4Cl + 3\ \underset{\text{Aethyl-Benzoläther}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

auf, welche durch seine Versuche wahrscheinlich, aber nicht mit Sicherheit festgestellt wird. Da Ekman an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert wurde, habe ich die Wiederholung des angeführten Versuchs unternommen.

In einer tubulirten Retorte wurde Hydrobenzamid (30 Grm.) mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, mit trockener

---

*) Diese Annalen CXII, 151.

Kohlensäure die überschüssige Salzsäure ausgetrieben und absoluter Alkohol hinzugebracht. Um den Alkohol auch vollkommen wasserfrei mit dem Inhalt der Retorte in Berührung zu bringen, befestigte ich in den Tubulus luftdicht ein Destillirrohr, fügte an dieses ein Kölbchen, das den absoluten Alkohol, in welchem noch Natrium aufgelöst wurde, enthielt, und destillirte den Alkohol direct auf das salzsaure Hydrobenzamid. — Die Einwirkung erfolgte in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen rascher. Es schied sich Salmiak aus, bei der Destillation im Wasserbade ging Alkohol über und bei stärkerem Erhitzen zwischen 180 und 220° eine Flüssigkeit, die durch mehrere Destillationen in Bittermandelöl und die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ zerlegt wurde.

Das Bittermandelöl wurde an der Bildung von Benzoësäure beim Stehen an der Luft und der krystallinischen Verbindung beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron erkannt.

Der Aethylbenzoläther, welcher zwischen 205 und 215° aufgefangen war, wurde analysirt :

0,225 Grm. lieferten 0,6085 CO_2 und 0,176 HO.

	Berechnet nach der Formel $C_{22}H_{16}O_4$	Gefunden
C	73,3	73,7
H	8,8	8,7
O	17,8	—

Das Auftreten von Bittermandelöl findet in der von Ekman aufgestellten Formel keine Erklärung, und es wäre daher möglich — wenn nicht trotz aller Sorgfalt doch etwas Wasser an der Metamorphose Theil genommen hätte — dafs die Zersetzung des salzsauren Hydrobenzamids mit Alkohol nach der Gleichung :

$$C_{42}H_{18}N_2, 2HCl + 6\,C_4H_6O_2 = 2\,C_{14}H_6(C_4H_5)_2O_4 + C_{14}H_6O_2 + C_8H_{10}O_2 + 2NH_4Cl$$

Aethyl-Benzoläther — Bitter-mandelöl — Aether

erfolgte.

Aether konnte aber nicht in dem zuerst übergehenden Weingeist nachgewiesen werden, und bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs mit 18 Grm. Hydrobenzamid, bei welcher mit gröfster Sorgfalt das Wasser ausgeschlossen und das salzsaure Hydrobenzamid nur mit etwas mehr als der berechneten Menge absoluten Alkohols zersetzt wurde, zeigte sich durchaus kein Aether. Das Destillat bestand nur aus Aethylbenzoläther mit wenig Weingeist und Bittermandelöl.

Die Zersetzung des salzsauren Hydrobenzamids mit absolutem Weingeist liefert also nur Salmiak und Aethylbenzoläther, wie Ekman schon vermuthete; die zugleich mit auftretenden wechselnden Mengen von Bittermandelöl werden durch Wasser gebildet, das sich schwerlich *vollständig* bei dem Versuch ausschliefsen läfst.

---

36. Zersetzung des Hydrobenzamids mit Alkohol und schwefliger Säure;

von *R. Otto* aus Braunschweig.

Eine warme Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer Lösung von schwefliger Säure in absolutem Alkohol vermischt, setzt nach einiger Zeit einen weifsen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, der am Gewichte mehr beträgt, als das angewandte Hydrobenzamid. Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei der Destillation erst Weingeist und zuletzt Aethyl-Benzoläther. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist $C_{14}H_9NS_2O_6$ und die

Zersetzung des Hydrobenzamids mit schwefliger Säure und Alkohol erfolgt nach der Gleichung :

$$C_{42}H_{18}N_2 + 2\,S_2O_4 + 2\,C_4H_6O_2 + 4\,HO = 2\,C_{14}H_9NS_2O_6 + C_{22}H_{16}O_4.$$

Obgleich ich bemüht war, das Wasser bei der Zersetzung vollkommen auszuschliefsen — z. B. den Alkohol mit Natrium entwässerte, alle Gefäfse scharf trocknete und bei Operationen, welche keinen hermetischen Verschlufs der Gefäfse erlaubten, alle Oeffnungen mit Chlorcalciumröhren versah — gelang es mir nicht, eine Zersetzung, bei welcher 4 HO keine wesentliche Rolle spielten, zu erzielen.

Der Aethyl-Benzoläther besafs nach einigen Destillationen den Siedepunkt 215° und 0,301 Grm. lieferten bei der Analyse 0,81 CO_2 und 0,234 HO.

	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4$	Gefunden
C	73,3	73,4
H	8,8	8,6
O	17,8	—
	100,0.	

Die Verbindung $C_{14}H_9NS_2O_6$ gab bei der Analyse :

1. 0,231 Grm. lieferten 0,3775 CO_2 und 0,109 HO.
1. 0,8105 „ „ 1,032 schwefels. Baryt.
1. 0,528 „ „ 0,607 Platinsalmiak.
2. 0,2184 „ „ 0,3541 CO_2 und 0,1073 HO.
2. 0,3617 „ „ 0,200 Platin.
2. 0,7800 „ „ 0,9840 schwefels. Baryt.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_9NS_2O_6$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	44,9	44,6	44,2
H	4,8	5,2	5,4
N	7,4	7,2	7,8
S	17,1	17,5	17,1
O	25,8	—	—
	100,0.		

Die Verbindung $C_{14}H_9NS_2O_6$ löst sich nicht oder nur sehr wenig in Aether, schwierig in Alkohol, leicht in Wasser, und beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bleiben durchsichtige Krystalle; Kali entwickelt schon in der Kälte Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure macht schweflige Säure frei. Beim Erhitzen in einer Retorte im Oelbade beginnt sie zwischen 110 und 120° zu sublimiren, der gröfste Theil verflüchtigt sich und setzt sich in der Wölbung der Retorte als weifse, geschmolzene Masse ab; der in der Retorte beim Erhitzen bis 200° bleibende Rückstand ist eine gelbliche, bei dieser Temperatur geschmolzene Masse, die aus Lophin und einem oder mehreren anderen basischen Körpern besteht.

Die Verbindung $C_{14}H_9NS_2O_6$ ist schwefligsaures Bittermandelöl-Ammonium, $C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6$, welches Bertagnini durch Vermischen des Bittermandelöls mit saurem schwefligsaurem Ammoniak nicht in fester Form erhalten konnte.

Die Krystalle, welche sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bilden, sind $C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6$ + 3 aq.

0,233 Grm. lieferten 0,332 CO_2 und 0,116 HO.

0,229 „ „ 0,259 schwefels. Baryt.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6$ + 3 aq.	Gefunden
C	39,0	38,9
H	5,6	5,5
N	6,5	—
S	14,9	15,6
O	34,0	—
	100,0.	

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammonium und Chlorbaryum entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Erwärmen fällt schwef-

ligsaurer Baryt; läfst man die kalt bereitete Mischung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man durchsichtige nadelförmige Krystalle, oder gröfsere durchsichtige, vierseitige Tafeln, welche letztere beim Stehen über Schwefelsäure etwas verwitterten. Eine Lösung des schwefligsauren Bittermandelöl-Natriums — durch Schütteln des Bittermandelöls mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellt — gab mit Chlorbaryum versetzt nach einiger Zeit blätterige Krystalle von gleicher Zusammensetzung.

Nadelförmige Krystalle, welche aus schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammonium und Chlorbaryumlösung dargestellt waren:

1. 0,559 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,615 CO_2 und 0,174 HO.

1. 0,239 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,105 schwefels. Baryt.

Blätterige Krystalle, aus schwefligsaurem Bittermandelöl-Natrium und Chlorbaryum dargestellt (enthielten noch Spuren Chlor):

2. 0,470 Grm. lieferten 0,513 CO_2 und 0,170 HO.

2. 0,704 „ „ 0,1782 schwefels. Baryt.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_6 + 4$ aq.		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	30,7	30,0	29,8
H	3,3	3,4	4,0
Ba	24,9	25,7	25,3
S	11,7	—	—
O	29,4	—	—
	100,0.		

Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Natron und schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammonium setzten nach dem Vermischen und 24stündigem Stehen ziemlich grofse durch-

sichtige Krystalle ab. Davon lieferten, nach dem Trocknen über Schwefelsäure :

0,283 Grm. 0,314 schwefels. Baryt.

0,369 „ 0,495 CO_2 und 0,137 HO.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5NaS_2O_6 + 4$ aq.		Gefunden
C	36,8	36,6
H	3,9	4,1
S	14,0	15,3
Na	10,1	—
O	35,2	—
	100,0.	

Göttingen, 22. August 1859.

---

37. Ueber das Aceton und verwandte Körper;

von Dr. *R. Fittig.*

In einer früher veröffentlichten Abhandlung (diese Annalen CX, 17) beschrieb ich drei Verbindungen : $C_8H_8O_2$, $C_{10}H_{10}O_2$ und $C_{12}H_{10}O_2$, welche sich unter den Producten der trockenen Destillation essigsaurer Salze befinden, und erwähnte zugleich, dafs ich mit der Untersuchung der Verbindungen, welche über 150° sieden, noch beschäftigt sei. Es ist mir nicht gelungen, aus diesen Destillationsproducten reine und gut characterisirte Körper abzuscheiden, wefshalb ich mich auf eine kurze Mittheilung der hauptsächlichsten Resultate beschränke.

Der über 150° siedende Theil des rohen Acetons wurde der fractionirten Destillation unterworfen, aber trotzdem, dafs diese mehrere Wochen fortgesetzt wurde, gelang es weder farblose, noch constant siedende Producte abzuscheiden. Bei

jeder Destillation blieb ein schwarzer Rückstand in der Retorte und die einzelnen Destillate, welche anfangs schwach gelblich waren, färbten sich schon nach einigen Stunden in gut verschlossenen Gefäfsen viel dunkler. Offenbar findet bei jeder Destillation theilweise Zersetzung statt, und zwar eine derartige, dafs es unmöglich ist, Producte von constantem Siedepunkt zu bekommen, denn bei keiner Temperatur konnte ein langsameres Steigen des Quecksilbers wahrgenommen werden.

Mir blieb zuletzt nichts Anderes übrig, als von den verschiedenen Destillaten gleich nach der Destillation, ehe sie sich noch dunkler gefärbt hatten, für die Analyse Quantitäten einzuschliefsen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, der noch das bei 17° gefundene specifische Gewicht beigefügt ist; die Formeln, welche nach der willkürlichen Annahme berechnet sind, dafs alle diese Verbindungen 4 O enthalten, haben nur den Zweck, die Zusammensetzung der verschiedenen Producte vergleichen zu können, sollen aber keineswegs Molecularformeln sein.

Siedepunkt	Angewandte Substanz	CO_2	HO	C	H
130 bis 135°	0,166 Grm.	0,4025	0,1505	0,1098	0,01672
140 „ 145°	0,1645 „	0,4175	0,149	0,1138	0,01655
160 „ 165°	0,142 „	0,3755	0,127	0,1024	0,01411
180 „ 185°	0,1695 „	0,450	0,143	0,1227	0,0159
200 „ 205°	0,225 „	0,6035	0,1675	0,1646	0,01861
220 „ 225°	0,310 „	0,856	0,2425	0,2334	0,02694.

Siedepunkt	Spec. Gew.	Formel		Zusammensetzung berechnet	Zusammensetzung gefunden
130 bis 135°	0,890	$C_{16}H_{14}O_4$	C	66,7	66,1
			H	9,8	10,1
140 „ 145°	0,897	$C_{18}H_{16}O_4$	C	69,2	69,2
			H	10,2	10,0
160 „ 165°	0,934	$C_{20}H_{16}O_4$	C	71,4	71,4
			H	9,5	9,5
180 „ 185°	0,974	$C_{22}H_{18}O_4$	C	72,5	72,4
			H	9,9	9,4
200 „ 205°	1,024	$C_{22}H_{16}O_4$	C	73,3	73,2
			H	8,8	8,3
220 „ 225°	1,000	$C_{24}H_{16}O_4$	C	75,0	75,3
			H	8,3	8,7.

Wenn auch aus den Analysen von Stoffen, welche offenbar keine reine, bestimmt characterisirte Verbindung sind, nur mit grofser Vorsicht Schlüsse gezogen werden können, so scheint doch wenigstens aus den obigen Zahlen hervorzugehen, dafs die bei der Destillation essigsaurer Salze auftretenden, über 180° siedenden Verbindungen keine homologe Reihe bilden.

In ihren Eigenschaften verhalten sich die einzelnen Destillate ziemlich ähnlich. Sie sind sämmtlich nicht mit Wasser, aber mit Weingeist in jedem Verhältnifs mischbar, besitzen einen eigenthümlichen, etwas brenzlichen Geruch und einen scharfen bitteren Geschmack und lösen Chlorcalcium in ziemlicher Menge; sie brennen mit hell leuchtender, stark rufsender Flamme. Beim Behandeln mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure liefern sie braune harzige Producte. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen anfangs ähnliche Producte, dann Oxalsäure; trockenes Chlorgas verwandelt sie in schwere Oele, welche sich in verschlossenen Gefäfsen schon nach kurzer Zeit dunkel färben und beständig Salzsäure entwickeln; diese leichte Zersetzbarkeit machte eine weitere Untersuchung unmöglich.

Unter den Producten, welche sich bei Einwirkung des caustischen Kalks auf Aceton bilden, befindet sich ein Körper von der Zusammensetzung des Phorons; ich erwähnte schon (diese Annalen CX, 38), dafs ich denselben und das aus camphorsaurem Kalk dargestellte Phoron einer vergleichenden Untersuchung unterwerfen wolle.

Bei der Destillation des camphorsauren Kalks geht ein gelb gefärbtes Oel über, das schon bei 60° anfängt zu sieden, bis 270° zum gröfsten Theil überdestillirt und dann einen Rückstand in der Retorte läfst, der beim Erkalten vollständig

erhärtet. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Destillation des flüssigen Productes wurde sehr viel einer zwischen 200 und 205° siedenden Verbindung gewonnen, welche die Zusammensetzung des Phorons besafs.

0,2725 Grm. lieferten 0,783 CO_2 und 0,2455 HO.

	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{14}O_2$		gefunden
C	108	78,3	78,4
H	14	10,2	10,0
O	16	11,5	—
	138	100,0.	

Ich versuchte noch, eine oder die andere Verbindung aus den flüssigen Producten mit niedrigerem Siedepunkt abzuscheiden, in der Hoffnung, sie identisch mit den aus Aceton und Kalk gewonnenen Producten zu finden. Die Menge dieser öligen Körper war jedoch zu gering, um eine vollständige Trennung zu gestatten; die mit mehreren Destillaten vorgenommenen Analysen können daher auch nur ein annähernd richtiges Bild der Zusammensetzung geben.

		Resultat d. Analyse		Kohlenstoff u. Wasserstoff in Procenten	
Siedep.	Angew. Substanz	CO_2	HO	C	H
60 bis 70°	0,127	0,374	0,1355	80,3	11,8
70 „ 80°	0,3365	0,9805	0,3365	79,5	11,4
90 „ 100°	0,288	0,8615	0,280	81,8	10,6
100 „ 110°	0,2965	0,9125	0,290	83,9	10,9
110 „ 120°	0,3795	1,173	0,3585	84,4	10,5
130 „ 140°	0,2465	0,763	0,2255	84,4	10,2.

Ein Product von der Zusammensetzung des Mesityloxyds oder Dumasins, welches 73,4 C, 10,2 H und 16,4 O verlangt, scheint also bei der Destillation des camphorsauren Kalks nicht aufzutreten.

Das aus dem camphorsauren Kalk dargestellte Phoron stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem aus Aceton erhaltenen Körper von gleicher Zusammensetzung

überein. Beide sind schwach gelb gefärbte Oele von sehr ähnlichem Geruch, die sich bei längerem Stehen dunkler färben und bei der Destillation eine, wenn auch nur unbedeutende Zersetzung erleiden. Das spec. Gewicht wurde bei 12° von der Verbindung aus camphorsaurem Kalk zu 0,939, von der aus Aceton zu 0,932 gefunden. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt geben beide unter starker Reaction braune harzige Verbindungen und bei längerem Kochen damit Oxalsäure.

Nach Gerhardt und Liès-Bodart verwandelt Phosphorsäureanhydrid das Phoron in den Kohlenwasserstoff Cumol. Der aus Aceton gewonnene Körper könnte bei gleicher Behandlung nach derselben Gleichung das mit Cumol isomerische Mesitylen liefern, welches auf anderem Wege aus dem Aceton erhalten wird. — Phosphorsäureanhydrid wirkt auf das Product aus dem Aceton nur langsam bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur ein, und es geht ein fast farbloses Oel über, während ein bedeutender kohliger Rückstand in der Retorte bleibt; das Destillat wurde noch einigemal über Phosphorsäureanhydrid rectificirt und endlich der unter 170° siedende Theil desselben analysirt.

0,204 Grm. lieferten 0,652 CO_2 und 0,1985 HO.

	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{12}$		Gefunden
C	108	90,0	87,2
H	12	10,0	10,8
	120	100,0.	

Der Kohlenwasserstoff enthielt noch etwa 2 pC. einer sauerstoffhaltigen Verbindung beigemengt, ich unterliefs aber die nochmalige Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid, weil hierdurch jedesmal ziemlich bedeutender Verlust verursacht wurde.

Bei der Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit trockenem Chlorgas entstand ein farbloser, äufserst dickflüssiger, in Wasser unlöslicher und nicht unzersetzt destillirbarer Körper, der 61,0 pC. Cl enthielt. — Das aus Phoron dargestellte Cumol gab bei gleicher Behandlung ein diesem Körper im Aeufsern vollkommen gleichendes Oel, das 64,1 pC. Cl enthielt. — Das Mesitylen liefert bei Behandlung mit Chlor, wie Hofmann (diese Annalen LXXI, 126) gezeigt hat, kleine glänzende Krystalle von Trinitromesitylen ($C_{18}H_9Cl_3$), welche nur 47,6 pC. Chlor enthielten, während die aus obigem Kohlenwasserstoff dargestellte Chlorverbindung $C_{18}H_{12}Cl_6$ zu sein scheint, die 64 pC. Cl verlangt.

Bei Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen aus beiden Kohlenwasserstoffen, dem aus Phoron und Aceton dargestellten, unter heftiger Reaction flüssige, braungefärbte Nitroverbindungen, welche weder beim Erkalten, noch bei längerem Stehen krystallisiren. Das Mesitylen verwandelt sich nach Cahours (Compt. rend. XXIV, 555) sogleich ohne bedeutende Temperaturerhöhung in eine krystallinische Verbindung, die nach Hofmann Trinitromesitylen ist.

Besonders wichtig für die Entscheidung der Frage, ob der Kohlenwasserstoff Cumol oder Mesitylen sei, schien mir die Zersetzung bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure, wobei das Cumol Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure liefert. In der Kälte wirkte concentrirte Salpetersäure auf den aus Aceton mit Kalk und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Kohlenwasserstoff fast gar nicht ein; bei gelinder Erwärmung bildete sich unter sehr starker Reaction ein schweres Oel, welches nach 8- bis 10stündigem Kochen wieder vollständig verschwand. Beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser schieden sich jetzt kleine Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sämmtliche Eigenschaften der Nitrobenzoësäure

zeigten. Sie waren in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heifsem und in Alkohol, schmolzen in höherer Temperatur, sublimirten unter geringer Verkohlung und verwandelten sich unter Wasser schon bei 100° in eine teigige Masse. Die neutrale Lösung in Ammoniak gab mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen, mit salpetersaurem Silber einen schwach gelb gefärbten, aufserordentlich voluminösen Niederschlag. Da eine ausgeführte Elementaranalyse der Säure auf eine Verunreinigung mit Benzoësäure schliefsen liefs, so wurde diese mit wenig siedendem Wasser ausgezogen, der Rückstand in Ammoniak gelöst, die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt und das Silbersalz analysirt.

0,1205 Grm. hinterliefsen 0,0475 Grm. Silber = 39,4 pC. Ag.

Die Formel $C_{14}H_4(NO_4)AgO_4$ verlangt 39,4 pC. Ag.

Der aus Phoron dargestellte Kohlenwasserstoff verhielt sich, wie zu erwarten stand, gegen Salpetersäure ebenso.

Ich glaube hiermit bewiesen zu haben, dafs der von mir aus Aceton dargestellte Körper $C_{18}H_{14}O_2$ mit dem Phoron identisch ist, dafs er bei Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid Cumol und kein Mesitylen liefert und also aus dem Aceton eine aromatische Säure, die Benzoësäure, dargestellt werden kann.

Weitere Metamorphosen des Acetons, mit dessen Untersuchung ich fortwährend beschäftigt bin, werde ich bald beschreiben *).

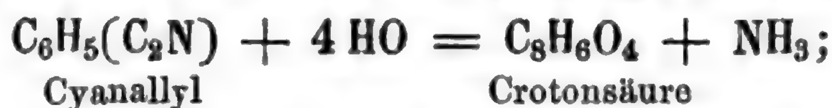
---

*) In Beziehung auf eine Bemerkung Nicklès' (Journ. de Pharm. et de Chim. XXXVI, 69) erkläre ich, dafs meine Untersuchung über die Destillationsproducte des buttersauren Kalkes (diese Ann. CVIII, 183) im Sommer 1858 ausgeführt wurde. Die Resultate theilte ich Wurtz auf der Naturforscherversammlung in Carlsruhe (September) mündlich mit, ich legte sie der k. Gesellsch.

38. Ueber das Cyanallyl;

von *W. Lieke.*

In den letzten Jahren ist der Allylalkohol wiederholt der Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen und in Folge derselben sind seine Eigenschaften und Beziehungen zu anderen Verbindungen im Wesentlichen festgestellt. Auch die sich ihm anschliefsende Säure, die Acrylsäure, ist durch Oxydation aus dem Allylalkohol dargestellt, aber noch nicht versucht, auf anderem Wege zu der nächst höheren homologen Säure zu gelangen, welche die kürzlich von Schlippe entdeckte Crotonsäure, $C_8H_6O_4$, ist. Die grofse Aehnlichkeit, welche im Allgemeinen zwischen den Metamorphosen der dem Weingeist homologen Alkohole und dem Allylalkohol stattfindet, machte es sehr wahrscheinlich, die Crotonsäure durch Kochen des Cyanallyls mit Kalilauge zu bekommen :



$$\underset{\text{Cyanallyl}}{C_6H_5(C_2N)} + 4\,HO = \underset{\text{Crotonsäure}}{C_8H_6O_4} + NH_3;$$

nach meinen Versuchen verläugnet sich jedoch in diesem Falle die Analogie, denn es ist mir nicht geglückt, diese Gleichung zu verwirklichen.

---

d. Wissensch. zu Göttingen am 3. October 1858 vor (mit diesem Datum finden sie sich auch im Institut 1859, 29) und sandte die Abhandlung im October an die Redaction dieser Annalen. Die Arbeit Fittig's über das Aceton wurde ebenfalls im Sommer 1858 ausgeführt, die Abhandlung den 14. September der philosophischen Facultät in Göttingen eingereicht und erschien in den ersten Tagen des Octobers gedruckt als Inaugural-Dissertation, also zu gleicher Zeit mit Friedel's Abhandlung in den Compt. rend. vom 4. October. Von einem Vorhersagen längst bekannter Dinge und einer blofsen Veränderung der Namen kann also nicht die Rede sein. Limpricht.

Das Cyanallyl ist bis jetzt wohl noch nicht rein dargestellt, denn ich finde nur die Angabe von Cahours und Hofmann (diese Ann. CII, 309), dafs es sich bei Einwirkung des Jodallyls auf Cyansilber bildet, indefs nicht in hinlänglicher Reinheit zur Analyse erhalten wurde.

Meine ersten Versuche zur Darstellung des Cyanallyls stellte ich mit (reinem) Cyankalium und Jodallyl an, welche ich in äquivalenter Menge in zugeschmolzenen Röhren drei Tage lang auf 100° erhitzte; die nach dieser Zeit abdestillirte Flüssigkeit lieferte eine Menge Jodsilber, welche noch 74 pC. Jodallyl in der Flüssigkeit anzeigte. Als dieselbe nach längerer Zeit mit Cyankalium der gleichen Behandlung unterworfen wurde, konnten nur noch 37 pC. Jodallyl nachgewiesen werden, und es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs nach dieser Methode schliefslich alles Jodallyl in Cyanallyl verwandelt wird; sie ist aber jedenfalls sehr unbequem, diese Verbindung in gröfserer Menge rein darzustellen.

Ich wandte darauf Cyanquecksilber an, das ebenfalls mit einer äquivalenten Menge Jodallyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wurde. Es entstand eine homogene syrupdicke Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer braunen harzartigen Masse erstarrte; bei der Destillation für sich lieferte sie kein Cyanallyl, sondern brenzliche Producte und erst nach Zusatz von Wasser besafs das Destillat den penetranten Geruch des Cyanallyls, welches jedoch in zu geringer Menge vorhanden war, um es mit Vortheil isoliren zu können.

Das gewünschte Resultat wurde endlich mit Cyansilber erhalten. Beim Mischen des letzteren mit einer äquivalenten Menge Jodallyl entsteht ein schwach befeuchtetes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt; wird darauf im Wasserbade erwärmt, so verschwindet allmälig die weifse Farbe und pulverförmige Beschaffenheit und es bildet sich nach kurzer Zeit ein braunes, dickflüssiges Oel, das beim Er-

kalten zu einer zähen, fast geruchlosen Masse erstarrt. Ich vermuthe, dafs diese Masse eine Verbindung des Cyanallyls mit Jodsilber ist, vergleichbar mit den Verbindungen, welche Henke (diese Ann. CVI, 280) aus den Nitrilen und einigen Metallchlorüren darstellte. Durch Destillation für sich konnte kein Cyanallyl daraus abgeschieden werden, aber Alkohol und Aether machten beim Erwärmen Cyanallyl frei, und sehr leicht wurde es nach Zusatz von Wasser bei der Destillation aus einem auf 120 bis 130° erwärmten Oelbade gewonnen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Cyanallyl sammelte sich in der Vorlage als leichtere Schicht auf dem Wasser und wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Obgleich ich das Cyanallyl mit grofser Sorgfalt reinigte, konnte doch selbst nach mehreren Destillationen kein constanter Siedepunkt beobachtet werden, sondern das Thermometer stieg allmälig von 96 bis 106°.

Analyse des zuerst bei 96° übergehenden Cyanallyls :

1. 0,216 Grm. lieferten 0,5587 CO_2 und 0,157 HO.
2. 0,270 „ „ 0,696 „ „ 0,190 „
3. 0,189 „ „ beim Glühen mit Natronkalk 0,037 N.

Analyse des zuletzt bei 106° übergehenden Cyanallyls :

4. 0,220 Grm. lieferten 0,5639 CO_2 und 0,1604 HO.
5. 0,275 „ „ 0,7047 „ „ 0,2029 „
6. 0,170 „ „ beim Glühen mit Natronkalk 0,0338 N.

Berechnet nach der Formel C_8H_5N			Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	48	71,6	70,5	70,4	—	69,8	69,9	—
H	5	7,5	8,0	7,8	—	8,0	8,1	—
N	14	20,8	—	—	19,6	—	—	19,9
	67	100,0.						

Aus den Analysen folgt, dafs dem Cyanallyl noch irgend eine Verunreinigung in geringer Menge anhängen mufs,

die vielleicht die Unbeständigkeit des Siedepunktes bedingt. Doch will ich in Beziehung hierauf noch bemerken, dafs Hofmann etwas Aehnliches beim Allylalkohol beobachtete, dessen Siedepunkt er zwischen 90 und 100° liegend fand.

Das Cyanallyl ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit der Zeit an der Luft gelb färbt, in Wasser etwas löslich ist, durch Salze wieder daraus abgeschieden wird und sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischt. Es besitzt einen penetranten, höchst unangenehmen Geruch; das Oeffnen eines Gefäfses mit Cyanallyl reicht hin, die Luft eines Zimmers mehrere Tage lang zu verpesten, wefshalb alle Arbeiten mit demselben im Freien vorgenommen werden müssen. — Das spec. Gewicht bei 17° ist 0,794. Die Ausdehnung von 0 bis 95° geschieht fast ganz gleichmäfsig, wie die folgende Tabelle zeigt :

0° = 1000	40° = 1058	80° = 1116
10° = 1015	50° = 1070	90° = 1130
20° = 1029	60° = 1085	95° = 1136.
30° = 1043	70° = 1101	

Das spec. Gewicht bei 0° berechnet sich demnach zu

$$0{,}794 \frac{10248}{10012} = 0{,}812.$$

Das spec. Volum beim Siedepunkt ergiebt sich zu

$$67 \cdot \frac{1{,}136}{0{,}812} = 93.$$

Für die Formel C_6H_5Cy berechnet sich das spec. Volum $(C_{6\times5,5}H_{5\times5,5}Cy_{28})$ zu 88,5.

Mein ganzer Vorrath von Cyanallyl wurde jetzt verwandt, die Einwirkung des Kali's auf dasselbe zu untersuchen. — Es wurde mit weingeistiger Kalilösung in einem Kolben, der an dem Schnabel eines Liebig'schen Kühlapparats befestigt war, anhaltend gekocht. Bald färbte sich der Inhalt des Kolbens dunkler und es trat Ammoniakentwickelung ein, die

etwa zwei Tage andauerte; als darauf der Weingeist abdestillirt worden war, theilte sich der Rückstand in zwei deutlich gesonderte Schichten, eine obere braune ölige, die mit der Pipette abgehoben, und eine untere wässerige, die mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde. Es ging ein stark saures Destillat über, das aber keine Crotonsäure enthielt, sondern nach der Neutralisation mit kohlensaurem Blei und Verdunsten des Filtrats bis auf den letzten Tropfen die characteristischen Krystalle des ameisensauren Blei's lieferte. — 0,301 Grm. der Krystalle lieferten 0,307 Grm. schwefelsaures Blei = 69,4 pC. Blei; das ameisensaure Blei verlangt 69,6 pC. Blei. Die mit Natron neutralisirte Säure zeigte alle Reactionen der Ameisensäure; sie reducirte Silber- und Quecksilbersalze, entwickelte beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und färbte Eisenoxydsalze roth.

Um die Metamorphose des Cyanallyls mit Kali zu erklären, mufste noch, so wenig Aussicht auf Erfolg sich auch darbot, die Natur des öligen Productes ermittelt werden, welches sich zugleich mit der Ameisensäure gebildet hatte. Nachdem es mit der Pipette von der kalischen Lösung abgehoben war, wurde es mit Chlorcalcium geschüttelt, das noch eine bedeutende Menge Wasser aufnahm; es war dadurch dicker geworden, löste sich nicht in Säuren und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether und wurde durch Wasser aus der alkoholischen Lösung wieder braun und harzig abgeschieden. Der in alkoholischer Lösung mit Wasser entstandene Niederschlag wurde anhaltend mit Wasser gewaschen, dann in Aether gelöst und die ätherische Lösung über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

0,438 Grm. lieferten 1,0815 CO_2 und 0,360 HO, entsprechend 67,3 pC. C und 9,1 pC. H; beim Glühen mit Natronkalk wurden 3,2 pC. N gefunden.

Das Harz lieferte bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Oelbade ein nur schwach gefärbtes Oel, das bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer zwischen 130 und 200° überging. Eine bei 130 bis 150° aufgesammelte Quantität ergab bei der Analyse : 0,118 Grm. gaben 0,295 CO_2 und 0,119 HO, entsprechend 68,1 pC. C und 11,2 pC. H. — Von einer andern zwischen 180 und 200° aufgesammelten Quantität lieferten 0,210 Grm. 0,526 CO_2 und 0,220 HO, entsprechend 68,3 pC. C und 11,6 pC. H.

Zu weiteren Versuchen hatte ich kein Material mehr und es war mir nicht möglich, neue Mengen Cyanallyl darzustellen, weil von allen Seiten aus der Nachbarschaft des Laboratoriums Klagen über Gestank einliefen. Jedenfalls ist nachgewiesen, dafs beim Kochen des Cyanallyls mit Alkalien keine Crotonsäure, sondern Ameisensäure entsteht; es ist aber nicht festgestellt, nach welcher Gleichung die Zersetzung des Cyanallyls vor sich geht.

Göttingen, 1. October 1859.

Untersuchungen über das Aceton;

von *A. Riche* *).

I. Läfst man durch eine Mischung von Aceton und Salzsäure den durch drei Bunsen'sche Elemente hervorgebrachten electrischen Strom gehen, so scheidet sich am negativen Pole Wasserstoffgas in reichlicher Menge aus, während an dem positiven Pole nur unerhebliche Mengen Gas entwickelt werden.

*) Compt. rend. XLIX, 176.

Durch den Strom wird die Salzsäure zersetzt und das Chlor wirkt im Entstehungszustande mit solcher Energie auf das Aceton ein, dafs sich keine Spur davon entwickelt und die Flüssigkeit sich stark erhitzt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich bald durch die Bildung von Oeltröpfchen, die sich an dem Boden des Gefäfses ansammeln. Nach 18 bis 24 Stunden bildet sich keine weitere Menge des ölförmigen Körpers; man wascht dann denselben und trocknet ihn.

Bei der Destillation kommt dieser Körper gegen 90° ins Sieden, aber das Meiste geht zwischen 115 und 119° über. Der letztere Theil zeigt, durch Schütteln mit Bleiglätte und nochmalige Destillation gereinigt, den Siedepunkt 117°; er hat die Zusammensetzung des einfach-gechlorten Acetons und seine Formel $C_6H_5ClO_2$ entspricht einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume. Diese Verbindung ist eine farblose, ganz klare Flüssigkeit, welche auf die Nasenschleimhaut sehr stechend einwirkt und die Augen stark zum Thränen reizt. Sie hat das spec. Gewicht 1,14 bei 14°, die Dampfdichte 3,40 *).

*) In dem Bulletin de la société chimique de Paris, séance du 15. Avril 1859, theilt Riche folgende Analysen dieses Körpers mit :

	gefunden			berechnet ($C_6H_5ClO_2$)
Kohlenstoff	38,98	37,65	38,30	38,22
Wasserstoff	5,54	5,46	5,26	5,40
Chlor	—	38,61	—	38,92
Sauerstoff	—	—	—	17,46.

Die (für 191°) beobachtete Dampfdichte wird hier zu 3,48 angegeben; die berechnete ist 3,21; die Differenz wird daraus erklärt, dafs die Verbindung sich schon bei der Versuchstemperatur etwas zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und in Aether; sie scheint von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unzersetzt gelöst zu werden (bei dem Erhitzen tritt Bräunung ein); in concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe, und aus der erhitzt gewesenen Lösung scheidet sich bei dem Verdünnen mit Wasser kein Oel mehr ab.

Riche giebt hier auch Folgendes an *über die Einwirkung des*

Dieser Körper verändert sich weder in Berührung mit der Luft, noch bei der Destillation; auf Lackmuspapier wirkt er nicht ein. Er mischt sich nicht mit Wasser, scheint aber bei dem Schütteln mit der Zeit sich in kleiner Menge darin aufzulösen; die so erhaltene Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag.

Alle Versuche, die Gruppirung der Atome in diesem mit dem Propionylchlorür gleich zusammengesetzten Körper in bestimmterer Weise zu erkennen, waren fruchtlos. Ich habe ihn während 50 Stunden mit einer grofsen Menge siedenden Wassers zusammen gelassen; er verschwand dabei vollständig und die Flüssigkeit wurde durch salpetersaures Silber gefällt, aber bei dem Verdampfen

---

Chlors im Entstehungszustand auf Holzgeist. Wird der electrische Strom durch eine Mischung gleicher Volume Holzgeist und gewöhnlicher Salzsäure geleitet, so tritt sogleich Einwirkung ein und ein die Augen stark angreifender Dampf entwickelt sich; doch geht die Einwirkung nur langsam vor sich und erst nach 6 bis 8 Stunden scheidet sich ein Oel, stets in nicht beträchtlicher Menge, unten in der Flüssigkeit ab. Wird das gewaschene Oel destillirt, so steigt der Siedepunkt von 80 bis 200°; doch scheint er bei etwa 118° einige Zeit annähernd constant zu sein. Die hier übergegangene Flüssigkeit greift die Augen heftig an, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, von 1,23 spec. Gewicht, ohne Einwirkung auf Reagenspapiere, destillirt unzersetzt über. Die bei der Analyse dieser Substanz erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel des einfach-gechlorten Aldehyds $C_4H_3ClO_2$:

	gefunden :		berechnet :
Kohlenstoff	30,36	30,54	30,57
Wasserstoff	4,28	4,23	3,83
Chlor	45,31		45,22
Sauerstoff	—		20,38 ,

aber die Dampfdichte wurde bei 202° = 4,29, bei 190° = 4,37, bei 189° = 4,39 gefunden, während sie sich für die Formel $C_4H_3ClO_2$ und eine Condensation auf 4 Volume zu 2,70 berechnet.

des Wassers schied sich wieder fast die ganze Menge des Körpers unverändert ab. Mit wässeriger und mit alkoholischer Kalilösung giebt er braune Producte; ebenso wirken gasförmiges Ammoniak, wässerige oder alkoholische Ammoniaklösung, Lösung von kohlensaurem Ammoniak, unter Abscheidung von Chlorammonium, auf ihn ein. Frisch gefälltes Silberoxyd wirkt auf den Körper in der Kälte etwas ein, aber diese Einwirkung ist, selbst bei 100⁰, nur schwierig zu Ende zu führen; man erhält eine braune, in Aether lösliche, bei dem Eindampfen zähe werdende Flüssigkeit, aus welcher ich weder essigsaures noch propionsaures Silber darstellen konnte.

II. Bromwasserstoffsäurelösung verhält sich mit Aceton gemischt in gleicher Weise; nach einigen Stunden scheidet sich ein Oel aus. Nach dem Waschen und Trocknen der Destillation unterworfen kommt dieses Oel gegen 100⁰ ins Sieden, aber der Siedepunkt steigt rasch auf 140⁰. Zwischen 140 und 145⁰ geht ein grofser Theil des Productes über, aber während der Destillation schwärzt sich die Flüssigkeit in der Retorte und entwickelt sie Bromwasserstoff. Das zwischen 140 und 145⁰ Uebergegangene hat, von Bromwasserstoff mittelst eines Stroms trocknen Wasserstoffgases und durch Schütteln mit Bleiglätte befreit, die Zusammensetzung des einfach-gebromten Acetons $C_6H_5BrO_2$. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die sich aber nach wenigen Augenblicken bräunt, wefshalb ich ihre Eigenschaften nicht weiter untersuchen konnte. Sie wirkt so heftig auf die Augen ein, dafs man in einem Zimmer, in welchem einige Tropfen von ihr verschüttet wurden, nicht bleiben kann; das Umgiefsen, das Waschen und die Destillation dieser Flüssigkeit sind defshalb höchst beschwerliche Operationen.

III. Jodwasserstoffsäure wirkt unter denselben Umständen auch auf das Aceton ein; Jod löst sich in dem Aceton und

ertheilt dem letzteren schwarze Färbung, und ein stark jodhaltiges Oel scheidet sich an dem Boden des Gefäfses ab. Ich konnte dieses Oel von überschüssigem Jod nicht frei erhalten; es liefsen sich zwar nach oft wiederholtem Waschen farblose Nadeln, welche Jod neben organischer Substanz enthielten, isoliren, aber die Menge derselben war für eine Analyse nicht hinreichend. Doch vermuthe ich, dafs sich eine den im Vorstehenden beschriebenen Chlor- und Bromverbindungen analoge Jodverbindung bildet, denn die Flüssigkeit greift auch Augen und Nase heftig an.

IV. Läfst man den durch drei Bunsen'sche Elemente hervorgebrachten electrischen Strom 4 bis 5 Tage lang durch eine Mischung von 2 Th. Aceton, 1 Th. Wasser und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure gehen, so bleibt die Flüssigkeit klar, nimmt aber einen starken Geruch nach Weinessig an. Durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Kali und Behandeln des so erhaltenen Salzes mit Alkohol läfst sich essigsaures Kali darstellen. Das nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali erhaltene rohe Salz entwickelt bei dem Erhitzen mit Kali alkalische, aus Ammoniak und Methylamin bestehende Dämpfe. Das Auftreten des Ammoniaks begreift sich leicht, denn ich habe gezeigt, dafs bei dem Durchgang eines electrischen Stromes durch wässerige Salpetersäure sich, in Folge der Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff im Entstehungszustand, viel Ammoniak bildet. Um das Auftreten des Methylamins zu erklären, mufs man annehmen, dafs das Radical Methyl C_2H_3 im Aceton präexistirt oder bei dieser Zersetzung gleichzeitig mit Essigsäure entsteht; die hier mitgetheilte Thatsache wäre somit eine Bestätigung für die von Gerhardt ausgesprochene Hypothese, dafs das Aceton als Acetylmethylür $\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}$ zu betrachten sei, während

das Aldehyd Acetylhydrür $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_3O_2}{H}$ wäre. — Aufser Ammoniak, Methylamin und Essigsäure habe ich bei dieser Zersetzung noch eine kleine Menge einer in Wasser unlöslichen Substanz erhalten, welche Oxamid ist; ich glaube, dafs das letztere sich nur als secundäres Zersetzungsproduct bildet, denn ich habe den Versuch, um welchen es sich hier handelt, dreimal angestellt und nur zweimal die Anwesenheit von Oxamid unter den Zersetzungsproducten nachgeweisen.

Ueber die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf Natriumalkoholat;

nach *A. Lieben* *).

Lieben erhielt, wie Geuther**), bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Natriumalkoholat ameisensaures Natron, aber übereinstimmend mit Wanklyn***) fand er, dafs dabei keineswegs Aethylengas frei wird. Als nach 100stündigem Erhitzen von Kohlenoxydgas mit Natriumalkoholat in einem zugeschmolzenen Ballon der letztere, nach dem Erkalten, mit der Spitze unter Quecksilber geöffnet wurde, stieg das Quecksilber in den Ballon und erfüllte denselben fast vollständig; wäre, wie es Geuther annahm, Aethylengas frei geworden, so hätte sich kein leerer Raum bilden können. Die Entstehung von Ameisensäure schreibt auch Lieben auf Rechnung der auch bei gröfster Vorsicht nicht zu vermeidenden Anwesenheit von etwas Wasser oder Natronhydrat.

*) Répertoire de chimie pure I, 378.

**) Diese Annalen CIX, 73.

***) Diese Annalen CX, 111.

Ueber die Absorption des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks in Wasser;

von *H. E. Roscoe* und *W. Dittmar*.

(Hierzu Tafel I.)

Die wichtigen Untersuchungen über Gasabsorption *), welche vor einiger Zeit von Bunsen und seinen Schülern ausgeführt wurden, haben das schon von Henry und Dalton ausgesprochene, aber bisher unbewiesene Gesetz experimentell bestätigt, wonach die von einer bestimmten Menge Flüssigkeit bei constanter Temperatur absorbirte Gasmasse dem (gleichviel ob partiellen oder totalen) Drucke proportional ist, welchen das Gas auf die Flüssigkeit ausübt. Die von Dalton gegebene theoretische Erklärung dieser einfachen Beziehung, wonach dieselbe nur als ein specieller Fall des Boyle'schen Gesetzes erscheint, ist wohl heutzutage kaum mehr zulässig; es ist vielmehr anzunehmen, wie diefs auch Bunsen in seinem bekannten Werke thut, dafs das eigentliche allgemeine Gesetz, welches die Beziehung zwischen Druck und absorbirter Gasmenge ausdrückt, eine complicirte Function ist, welche nur innerhalb der engen Grenzen von Temperatur und Druck, für welche es bis jetzt auf die Probe gestellt wurde, die erwähnte einfache Gestalt annimmt.

Merkliche Abweichungen von dieser letzteren werden voraussichtlich besonders in zwei Fällen eintreten : 1) unter Pressungen und Temperaturen, welche das betreffende Gas seinem Verflüssigungspunkt nahe bringen, und 2) dann, sobald die sogenannten chemischen Anziehungen ihren Einflufs geltend zu machen anfangen.

---

*) Siehe Bunsen's gasometrische Methoden S. 136; diese Annalen XCIII, 1.

Um einen kleinen Beitrag zur künftigen Erkenntnifs der Gesetze zu liefern, welche die Erscheinungen der Gasabsorption in diesen beiden Fällen beherrschen, wollen wir im Folgenden die Ergebnisse einer Untersuchung mittheilen, welche wir über das Verhalten des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks gegen Wasser unter wechselnden physikalischen Bedingungen angestellt haben.

A. Versuche mit Chlorwasserstoff.

I. *Beziehung zwischen der Menge Salzsäuregas, welche eine gegebene Wassermenge bei 0⁰ aufzunehmen vermag, und der Tension des ersteren.*

Bei den zahlreichen Versuchen, welche Bunsen zur Prüfung des Dalton'schen Gesetzes anstellte, wurde der Druck des betreffenden Gases nur in seltenen Fällen direct verändert; es geschah diefs meist indirect durch Beimischung eines zweiten Gases. Nun hat aber eine Arbeit über die Absorption des Chlorgases in Wasser*), welche Einer von uns früher in diesen Annalen veröffentlichte, das Resultat ergeben, dafs die Menge Chlorgas, welche eine bestimmte Wassermenge aus einem Gemische des ersteren mit anderen Gasen auflöst, nicht nur von Temperatur und partiellem Drucke des Chlorgases, sondern auch von der Natur des verdünnenden Gases abhängt. Da jedenfalls die *Möglichkeit* eines ähnlichen Verhaltens auch bezüglich der beiden, zum Gegenstande unserer Arbeit gewählten Gase vorlag, so haben wir bei unseren, unter wechselndem Druck angestellten Versuchen diesen stets direct geändert. Als constante Temperatur für alle hierher gehörigen Versuche wählten wir 0⁰, weil sich

*) Siehe diese Annalen XCV, 357.

diese so leicht und sicher mittelst schmelzenden Eises herstellen läfst.

Die von uns angewandte Methode bestand im Wesentlichen darin, eine beliebige Menge Wasser in einem Kugelapparat von bekanntem Gewicht und Inhalt mit Gas von der verlangten Spannkraft bei 0° zu sättigen, dann den Apparat hermetisch zu verschliefsen, zu wägen und die Totalmenge der darin enthaltenen Salzsäure analytisch zu bestimmen. Man sieht leicht ein, dafs hierdurch alle nöthigen Data erhalten wurden, um die Zusammensetzung der gesättigten Flüssigkeit zu berechnen.

Das specielle Verfahren bei jedem einzelnen Versuche richtete sich natürlich darnach, ob wir bei gewöhnlichem Barometerstande, oder unter einem Drucke zu operiren beabsichtigten, der gröfser, oder der kleiner als 1 Atmosphäre war.

Um die Löslichkeit der Salzsäure unter dem herrschenden atmosphärischen Drucke zu bestimmen, wurde ein mäfsiger Strom gewaschenen Gases durch den Glasapparat (Fig. 1) geleitet, nachdem derselbe zuvor mit 0,5 bis 2 Grm. Wasser beschickt worden war. Die luftdichte Verbindung desselben mit dem Entwicklungsgefäfs wurde mittelst doppelter Röhren aus Blättercaoutchouc hergestellt. Die Temperatur von 0° ertheilte man der zu sättigenden Flüssigkeit dadurch, dafs man den Apparat während des ganzen Verlaufs des Versuchs mit einem dicken Brei von fein gestofsenem Eis und Wasser bis *bb* umgeben hielt.

Vorläufige directe Versuche hatten uns ein hinlänglich sicheres Urtheil über die Zeit gegeben, welche zur vollständigen Austreibung aller Luft und zur Herstellung des Temperaturgleichgewichts zwischen der zu sättigenden Flüssigkeit und dem Eisbade nöthig war. Wenn bei den definitiven Versuchen dieser Zeitpunkt eingetreten war, so setzten wir

das Durchleiten des Gases der Sicherheit wegen noch etwa 30 bis 40′ lang fort. Alsdann wurde der Kugelapparat (erst bei *a*, dann bei *c*) durch Zusammendrücken der Caoutchoucverbindungen mittelst geeigneter Klemmschrauben verschlossen, in einer Kältemischung unter 0° abgekühlt und bei *bb* zugeschmolzen.

Der Barometerstand wurde jetzt notirt, der Apparat mit Inhalt genau gewogen, dann unter Wasser zerbrochen und die in einem bekannten Bruchtheil der Flüssigkeit vorhandene Salzsäure nach der Gay-Lussac'schen Titrirmethode quantitativ bestimmt. Da man den Hohlraum des Apparats vor dem Beginn des Versuchs genau ausgemessen hatte und das Volum der Flüssigkeit hinlänglich genau aus ihrem Gewicht ableiten konnte, so war es leicht, mit Hülfe des bekannten Gewichts von 1 Liter Salzsäuregas die Menge des Gases zu berechnen, welches nach geschehener Sättigung den *leeren* Theil des Kugelapparats ausgefüllt hatte. Diese kleine Quantität von dem Gesammtgewicht der gefundenen Chlorwasserstoffsäure abgezogen, ergab die Menge der letzteren, welche von dem vorhandenen Wasser absorbirt worden war. Die Menge des Wassers wurde dadurch gefunden, dafs man die Totalmenge der Salzsäure von dem Gewichte des ganzen Inhalts abzog.

Gröfserer Deutlichkeit halber wollen wir von einem unserer Versuche alle einzelnen Data mittheilen :

Barometerstand	0,7398 M.
Gewicht des leeren Apparats	9,5532 Grm.
Volum des Apparats bis *bb*	6,5 CC.
Gewicht des Apparats + Inhalt bei 0,76 M. u. 15° =	10,9768 Grm.
Dasselbe auf das Vacuum reducirt	10,9848 Grm.

Der Inhalt des Apparats wurde mit Wasser auf 183,1 CC. verdünnt und hiervon 50 CC. zur Titrirung mit Silber verwandt. Das in diesem enthaltene Chlor war 4,875 × 108 Milligrm. Silber äquivalent, man hatte also :

Zur Chlorbestimmung verwandter Bruchtheil des Ganzen $= \frac{50}{183,1}$

Totalmenge der Salzsäure $= \frac{4,875 \times 36,5 \text{ Mllgrm.} \times 183,1}{50} = 0,6515$ Grm.

Das Volum des nicht mit Flüssigkeit angefüllten Hohlraums des Apparats kann mit hinlänglicher Annäherung = 5,4 CC. gesetzt werden :

5,4 CC. gasförmige Salzsäure von 0° u. 0,74 M. Tension wiegen 8,5 Mllgrm.
Gewicht des Wassers = 1,4316 — 0,6515 = 0,7801 Grm.
Absorbirt gewesene Salzsäure = 0,6430.

Ein Gramm Wasser absorbirt also unter den Umständen des Versuchs 0,8241 Grm. Salzsäure, welche bei 0° und 0,76 M. Druck einen Raum von 405,3 CC. einnehmen.

Wenn die Löslichkeit des Gases unter einem geringeren Drucke als dem einer Atmosphäre bestimmt werden sollte, wurde folgendermafsen verfahren : Anstatt des Apparats Fig. 1 diente eine an das Ende einer kurzen Röhre angeblasene Kugel von etwa 10 CC. Inhalt als Sättigungsgefäfs (*a*, Fig. 2). In diesen vorher ausgemessenen und genau gewogenen Apparat wurden etwa 2 Grm. Wasser gebracht und dann wurde bei einer Temperatur von etwa — 15° C. bis zur vollkommenen Sättigung Salzsäuregas eingeleitet. Die Gasentwickelungsröhre wurde jetzt entfernt und der Kugelapparat, ohne ihn aus der Kältemischung heraus zu nehmen, vermittelst eines doppelten, innen mit einer Platinspirale versehenen Caoutchoucrohrs an das obere umgebogene Ende des in Millimeter getheilten Manometerrohrs *c* befestigt, welches mit seinem andern Ende *d* in Quecksilber eintauchte. Die Kältemischung wurde jetzt entfernt und durch die hierdurch herbeigeführte Temperaturerhöhung ein Theil der seither absorbirten Salzsäure durch das Quecksilber in die über dem letzteren stehende Wasserschicht *w* getrieben. Sowie das entweichende Gas von diesem Wasser vollständig ab-

sorbirt wurde, also die letzte Spur Luft aus dem Apparate ausgetrieben war (es war diefs sehr bald der Fall, da man vor dem Beginn des Versuchs das Rohr *c* mit Salzsäuregas gefüllt hatte), wurde das Kölbchen *a* einer über 0° liegenden Temperatur ausgesetzt, welche um so höher gewählt wurde, je niedriger die Tension war, welche man später im Inneren des Apparats hervorzubringen gedachte.

Nachdem eine genügende Gasmenge ausgetrieben war, wurde das Absorptionsgefäfs mit schmelzendem Eise umgeben und die über dem Quecksilber stehende Schicht wässeriger Salzsäure (*w*) entfernt. Sobald sich der Apparat abkühlte, wurde wieder ein Theil der vorhandenen freien Salzsäure absorbirt, und das Quecksilber dadurch veranlafst, in dem Manometerrohre empor zu steigen. Da die zu sättigende Flüssigkeit durch leichtes Schütteln des Kugelapparats in beständiger Bewegung erhalten wurde, so trat bald Temperatur- und absorptiometrisches Gleichgewicht ein und die Höhe der Quecksilbersäule änderte sich nicht mehr. Wir beendigten den Versuch immer erst dann, nachdem der Stand des Manometers trotz 10 bis 15 Minuten langen Schüttelns constant geblieben war. Alsdann wurde Barometer- und Manometerstand notirt, das Absorptionsgefäfs durch Zusammenpressen des Gummirohrs *b* verschlossen, abgenommen und bei *g* zugeschmolzen. Alles Uebrige bedarf wohl keiner näheren Beschreibung. — Es ist leicht, einzusehen, dafs unsere Methode es ebensowohl erlaubt, unter einem Drucke zu arbeiten, der nur wenige Millimeter Quecksilber beträgt, als unter einem solchen, welcher innerhalb der Grenzen der möglichen Barometerstände liegt.

Die Löslichkeit der Salzsäure unter einem Druck von mehr als 1 Atmosphäre wurde einfach dadurch bestimmt, dafs man etwas Wasser in den durch Fig. 1 dargestellten Kugelapparat brachte und dann bei 0° einen Gasstrom von der erforder-

lichen Spannung durchleitete. Diese Spannung wurde vermittelst des durch Fig. 3 dargestellten Apparats hervorgebracht. Das Gas, nachdem es Waschapparat (*b*), Sättigungsgefäfs (*c*) und Manometer (*d*) passirt hat, kann erst dann entweichen, wenn seine Spannkraft hinreicht, um den Druck der Quecksilbersäule (*e*) zu überwinden. Die Höhe der letzteren giebt nur ein rohes Mafs für den Druck des Gases, ein genaueres erhält man durch die Höhe, bis zu welcher das in der Flasche (*d*) befindliche Quecksilber in dem Rohre (*f*) gehoben wird. Ein vollständig luftdichter Verschlufs der Flasche (*d*) wurde vermittelst eines eingefetteten massiven Stopfens (*g*) aus vulkanisirtem Caoutchouc erreicht, welcher mit Gewalt eingeprefst und dann mit Kupferdraht befestigt wurde. Die Schwierigkeit, Röhrenverbindungen herzustellen, welche einem Drucke von mehreren Atmosphären widerstehen und doch vermittelst Klemmschrauben luftdicht verschlossen werden können, wurde durch folgende einfache Vorrichtung überwunden. Die Enden des Kugelapparats wurden mit den anderen Theilen des Apparats mittelst sehr sorgfältig angefertigter Röhren aus Blättercaoutchouc in der Art verbunden, dafs die Glasröhren im Innern des Caoutchoucs etwa 10 MM. von einander abstanden. Dieser mittlere Theil wurde nun mittelst sehr dünnen Kupferblechs, die Ränder des letzteren aber, so wie der Rest des Caoutchoucs mittelst Bleifolie dicht umwickelt. Das Ganze endlich wurde mit Ausnahme des mittleren Theils mit ausgeglühtem Kupferdraht zusammengeschnürt.

So zusammengefügt war der Apparat innerhalb gewisser Grenzen beweglich, konnte durch Zusammenpressen der Verbindungen verschlossen werden und widerstand doch einem inneren Drucke von bis zu 3 Atmosphären.

Bei der Ausführung der Versuche umgab man den Kugelapparat mit einem Eisbade und hielt die Gasentwickelung

in lebhaftem Gange, bis man gewifs annehmen konnte, dafs Temperaturgleichgewicht eingetreten und das Wasser vollständig mit luftfreiem Gase gesättigt sei. Die Schwankungen der Quecksilbersäule in *f* wurden während des ganzen Verlaufs des Versuchs beobachtet und das Mittel aus den beobachteten Höhen in die Rechnung eingeführt. Nach eingetretener Sättigung wurde zuerst die dem Entwickelungsgefäfs zunächst liegende Caoutchoucverbindung mittelst einer Klemmschraube verschlossen und die Quecksilbersäule in *f* eine Zeit lang beobachtet, um sich von einem vollkommen dichten Schlufs des Apparats zu überzeugen; alsdann prefste man auch das andere Caoutchoucrohr zusammen, löste das Sättigungsgefäfs ab und tauchte es sofort in eine Kältemischung von etwa — 30°. In dieser Temperatur wurde bei unseren Versuchen der Druck im Inneren des Gefäfses stets kleiner als 1 Atmosphäre, und dasselbe konnte mit Leichtigkeit vor dem Löthrohr zugeschmolzen werden. Nachdem der Apparat die Temperatur des Wagenzimmers angenommen hatte, wurde er gewogen, abermals stark abgekühlt, unter Wasser geöffnet und der Inhalt analysirt.

Die Resultate von zehn nach diesen drei Methoden angestellten Versuchen sind in dem folgenden Täfelchen zusammengestellt :

Tafel I.

1 Grm. Wasser absorbirt bei 0° G Gramme Chlorwasserstoff, wenn der partielle*) Druck des Gases einer Quecksilbersäule von P Meter Höhe äquivalent ist.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P	0,058	0,321	0,569	0,735	0,737	0,755	0,932	0,937	1,263	1,270
G	0,614	0,746	0,796	0,824	0,821	0,827	0,851	0,851	0,890	0,887

*) Partieller Druck = Tension des feuchten Gases minus Tension des Wasserdampfes bei 0°.

Aus diesen Beobachtungen entstand die Tafel II durch graphische Interpolation. Aus dieser, so wie der Curve „HCl“ auf Fig. 4 erhält man einen klaren Begriff von der Beziehung zwischen Tension und Auflöslichkeit des Salzsäuregases bei 0°.

Tafel II.

P	G	P	G	P	G	P	G
M.		M.		M.		M.	
0,06	0,613	0,14	0,681	0,35	0,751	0,75	0,824
0,07	0,628	0,15	0,686	0,40	0,763	0,80	0,831
0,08	0,640	0,175	0,697	0,45	0,772	0,90	0,844
0,09	0,649	0,20	0,707	0,50	0,782	1,00	0,856
0,10	0,657	0,225	0,716	0,55	0,791	1,10	0,869
0,11	0,664	0,25	0,724	0,60	0,800	1,20	0,882
0,12	0,670	0,275	0,732	0,65	0,808	1,30	0,895
0,13	0,676	0,30	0,738	0,70	0,817		

Ein Blick auf diese Zahlen oder auf die zugehörige Curve zeigt, dafs die Auflöslichkeit der Salzsäure mit vermehrtem Drucke nur wenig zunimmt. So beträgt z. B. die bei 1 M. Druck absorbirte Gasmenge 856 Milligrm.; die bei 1 Decimeter Druck absorbirte Menge sollte also dem Henry'schen Gesetze zufolge 85,6 Milligrm. betragen, ist aber = 657 Milligrm. Man sieht, dafs hier nicht einmal von einer annähernden Richtigkeit dieses Gesetzes die Rede sein kann.

Eine plausible Erklärung des geringen Einflusses, welchen der Druck auf die Löslichkeit der Salzsäure ausübt, könnte dadurch gegeben werden, dafs man annähme, ein Theil derselben sei mit dem Wasser chemisch verbunden, der Rest aber sei, so wie ein permanenteres Gas, einfach absorbirt und befolge das Henry-Dalton'sche Gesetz. In der That ist ein grofses Stück unserer Curve mit der geraden Linie *cd* identisch; die unter einem Drucke von weniger als 0,60 M. angestellten Versuche nöthigen uns jedoch, diese Hypothese zu verwerfen.

Nichtsdestoweniger ist es anzunehmen, dafs ein Theil der mit dem Wasser bei 0° verbundenen Salzsäure von dem Drucke ganz unabhängig ist, da dieselbe durch einen noch so lange fortgesetzten Luftstrom nie völlig ausgetrieben werden kann. Leitet man durch bei 0° gesättigte Salzsäure trockene Luft *bei dieser Temperatur*, so tritt bald ein Punkt ein, von wo aus die Zusammensetzung der Flüssigkeit constant bleibt. Es ist alsdann mit 1 Grm. Wasser eine Menge Gas verbunden, welche durch die Ordinate *Of* unserer Curve dargestellt wird.

II. *Beziehung zwischen der bei constantem Druck von Wasser absorbirten Menge Salzsäure und der Temperatur, bei welcher die Absorption stattfindet.*

Alle hierher gehörigen Bestimmungen wurden bei dem gerade herrschenden Luftdruck in derselben Weise gemacht, wie die bei 0° angestellten Versuche. Die über 0° liegenden Temperaturen ertheilten wir der zu sättigenden Flüssigkeit dadurch, dafs wir das dieselbe enthaltende Gefäfs (Fig. 1) so tief als möglich in ein grofses Wasserbad eintauchten, welches wir durch die bekannten Mittel auf einer bis auf $\pm$ $^{1}/_{10}{}^{0}$ constanten Temperatur hielten. Die Anzeigen der benutzten Thermometer wurden dadurch berichtigt, dafs wir dieselben bei einer grofsen Zahl von Temperaturen mit einem Normalinstrument verglichen, welches uns Herr Dr. Joule gütigst zur Verfügung stellte.

Die folgende Tafel enthält die Resultate unserer Versuche :

Tafel III.

Ein Gramm Wasser absorbirt bei t^0 und einem *Barometerstande* von B^m — G Gramm Chlorwasserstoff.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
B	0,760	0,762	0,754	0,754	0,739	0,753	0,750	0,756	0,757	0,753	0,758	0,767	0,756	0,766	0,766
t^0	$4^0,7$	$4^0,8$	$7^0,2$	$7^0,2$	$16^0,0$	$16^0,0$	$24^0,2$	$24^0,4$	$24^0,5$	$35^0,3$	$35^0,4$	$43^0,5$	$43^0,5$	$59^0,2$	$59^0,2$
G	0,799	0,801	0,790	0,792	0,738	0,741	0,697	0,696	0,697	0,653	0,657	0,619	0,627	0,562	0,566

Die Reduction aller dieser Werthe auf einen constanten partiellen Gasdruck würde für jede Temperatur eine Reihe von Versuchen mit variablem Druck erfordern, wie wir sie bis jetzt blofs für 0^0 angestellt haben; eine Reduction auf *einen* constanten Barometerstand hingegen ist kaum nöthig. Da, wie wir oben sahen, die Löslichkeit der Salzsäure sich mit dem Druck nur sehr wenig ändert, so können wir ohne erheblichen Fehler annehmen, alle Versuche seien bei einem Barometerstande von 0,760 M. angestellt. Unter dieser Voraussetzung haben wir aus den Zahlen der Tabelle III durch graphische Interpolation diejenigen der folgenden (Tafel IV) abgeleitet.

Tafel IV.

Bei einem Barometerstand von 0,760 M. und einer Temperatur von t^0 absorbirt 1 Gramm Wasser G Grm. Chlorwasserstoff.

t^0 C.	G	t^0 C.	G	t^0 C.	G	t^0 C.	G
0	0,825	16	0,742	32	0,665	48	0,603
2	0,814	18	0,731	34	0,657	50	0,596
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
6	0,793	22	0,710	38	0,641	54	0,582
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
10	0,772	26	0,691	42	0,626	58	0,568
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561
14	0,752	30	0,673	46	0,611		

Die Curve *a* Fig. 5 ist eine graphische Darstellung der eben mitgetheilten Resultate; die Temperaturen sind als Abscissen, die entsprechenden, von 1 Grm. Wasser gelösten Gasmengen als Ordinaten aufgetragen.

Unsere Versuche sowohl, wie die älterer Beobachter, zeigen deutlich genug, dafs die Gesetze, welche die Absorp-

tion der Salzsäure durch Wasser beherrschen, vollständig verschieden sind von denen, welche von den meisten anderen Gasen befolgt werden. Wenn wässerige Gaslösungen erhitzt werden, so entweicht das Gas und ist nach kurzem Sieden vollständig ausgetrieben. Selbst die reichlich löslichen Gase, wie z. B. Ammoniak, machen hiervon keine Ausnahme. Eben so wissen wir, dafs die meisten Gase, ganz so wie es das Henry-Dalton'sche Gesetz verlangt, auch unter 100° aus ihrer wässerigen Lösung vertrieben werden können, wenn man diese mit einer stets erneuerten Atmosphäre eines anderen Gases in Berührung bringt. Die gröfsere oder geringere Löslichkeit eines Gases thut Nichts zur Sache; so wird, wie uns ein directer Versuch gelehrt hat, Ammoniak durch Luft bis auf die letzte Spur verdrängt.

Schon vor längerer Zeit fand Dalton, dafs das Verhalten des Salzsäuregases eine Ausnahme von diesen beiden Regeln bildet.

Bineau bestätigte später Dalton's Resultate und wies zugleich nach, dafs, wenn wässerige Salzsäure von beliebigem Gehalt einer Destillation unterworfen wird, stets ein Zeitpunkt eintritt, von dem an Wasser und Gas in demselben Verhältnisse weggehen, in welchem sie im Rückstande enthalten sind.

Die Zusammensetzung einer so erhaltenen Säure fand Bineau sehr nahe der Formel $ClH + 16\,HO$ entsprechend. Derselbe Chemiker fand ferner, dafs diese Säure, wenn sie längere Zeit an trockener Luft steht, so lange an Stärke zunimmt, bis sie auf 1 Atom Chlorwasserstoff 12 Atome Wasser enthält. Durch diese Beobachtungen Bineau's ist man versucht, anzunehmen, dafs mindestens zwei wirkliche Hydrate der Salzsäure existiren, und dafs diese, je nach Umständen mit überschüssigem Wasser oder Gas gemischt, alle möglichen wässerigen Säuren zusammensetzen. Es liegt jedoch kein

triftiger Grund vor, die von Bineau erhaltenen Flüssigkeiten als einfache chemische Verbindungen zu betrachten. Die denselben zukommende atomistische Zusammensetzung ist vielleicht etwas rein Zufälliges; der constante Siedepunkt von 110°, welchen die der Formel ClH + 16 HO entsprechende Säure zeigt, ist eine nothwendige Folge ihrer Unveränderlichkeit beim Kochen; die letztere Eigenschaft kann aber einem Gemisch eben so gut zukommen, wie einem physikalisch-einfachen Stoffe. Nehmen wir z. B. an, es werde ein Gemisch zweier flüchtiger Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt und dieses beginne unter dem herrschenden Luftdruck bei t°, so wird das Gewichtsverhältnifs der Bestandtheile des gemischten Dampfs abhängen: 1) von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, 2) von der Spannkraft, welche dem *einen* Dampfe, und 3) von derjenigen, welche dem *zweiten* Dampfe, jedem für sich allein, im Zustande der Sättigung bei t° zukommen würde. Wenn es nun auch bis jetzt unmöglich ist, diese Beziehungen mathematisch auszudrücken, so läfst sich doch leicht ein Fall denken, für welchen die Zusammensetzung des Dampfes mit derjenigen der siedenden Flüssigkeit identisch ist. Ein derartiges Gemisch wird wegen seiner Unveränderlichkeit beim Kochen und des hieraus folgenden constanten Siedepunkts leicht mit einer chemischen Verbindung verwechselt werden; namentlich dann, wenn sich seine Zusammensetzung ungezwungen durch ein einfaches Atomverhältnifs ausdrücken läfst. In *einer* Beziehung indessen werden sich Gemisch und chemische Verbindung wesentlich von einander unterscheiden. Ein Körper, welcher *ein* chemisches Ganze darstellt, wird auch als solches allen innerhalb gewisser Grenzen auf ihn einwirkenden physikalischen Einflüssen gegenüber treten; die Bestandtheile eines Gemisches werden sich im Allgemeinen gegen physikalische Anziehungen verschieden verhalten und durch

solche wenigstens theilweise getrennt werden können. — Ist z. B. Bineau's Salzsäure von constantem Siedepunkt eine wahre chemische Verbindung, so wird sie, unter einem gröfseren oder geringeren Druck als dem einer Atmosphäre gekocht, entweder unverändert bleiben, oder ihre Zusammensetzung wird bei einer gewissen Druckgrenze plötzlich in ein anderes Atomverhältnifs überspringen. Ist diese Säure dagegen ein Gemenge mehrerer Substanzen, so wird *das* Mischungsverhältnifs der letzteren, für welches der oben erwähnte Fall der Unveränderlichkeit beim Kochen eintritt, sich mit dem Druck *stetig* ändern. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die beiden von Bineau erhaltenen Hydrate (?) der Salzsäure einer Untersuchung unterworfen.

Vor Allem suchten wir zu erforschen, wie nahe die procentische Zusammensetzung der beiden Substanzen sich der von den Formeln verlangten anschliefse. Da sich Chlor mittelst Silber so scharf bestimmen läfst, so war eine sehr genaue Uebereinstimmung zu verlangen.

Bei einer ersten Versuchsreihe unterwarfen wir eine wässerige Salzsäure, welche 18,5 pC. Chlorwasserstoff enthielt, einer raschen Destillation aus einer Retorte, nahmen von Zeit zu Zeit Proben des Rückstandes heraus und analysirten sie mit Silber. Der Siedepunkt wurde sehr bald bei 110° stationär, obgleich sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit fortwährend änderte. Nachdem mehr als die Hälfte derselben übergegangen war, enthielt der Rückstand 20,16 und einige Zeit später 20,21 pC. Chlorwasserstoff.

Eine zweite, in ganz ähnlicher Weise angestellte Versuchsreihe, bei welcher man von einer 24,8procentigen Säure ausging, lieferte, nachdem $^4/_{10}$ des Ganzen verdampft waren, einen Rückstand von 20,39, nachdem $^5/_{10}$ des Ganzen verdampft waren, einen solchen von 20,29 pC. Gehalt an wasserfreier Säure.

Ein drittes Mal wurde Säure von 20,28 pC. destillirt und von Zeit zu Zeit zusammengehörige Proben von Destillat und Rückstand untersucht. Man erhielt folgende Resultate :

Nr.		1	2	3	4	5
Procentgehalt an ClH	des Destillats	20,56	20,16	20,62	20,26	—
	„ Rückstands	20,21	20,22	20,24	20,24	20,33

Die Zusammensetzung des Rückstands war dieses Mal so gut wie constant geblieben, diejenige des Destillats schwankte bedeutend. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Bei einer vierten Versuchsreihe wurde eine Salzsäure von 20,14 pC. in drei Kölbchen vertheilt und in jedem durch heftiges Kochen concentrirt. Die Rückstände zeigten folgende Zusammensetzungen :

Nr.	1	2	3
Volum der Säure nach der Destillation, das Ursprüngliche = 1 gesetzt . .	$^5/_8$	$^3/_8$	$^1/_6$
Gehalt des Rückstands an ClH in Procenten	20,27	20,24	20,24

Das Resultat aus diesen Versuchen läfst sich folgendermafsen aussprechen : Wenn wässerige Salzsäure von beliebiger Concentration unter einem von 0,76 M. wenig abweichenden Drucke hinlänglich lange gekocht wird, so erlangt sie stets einen Procentgehalt an Chlorwasserstoff von 20,24 und ändert sich dann bei fortgesetztem Kochen nicht weiter. Die Zahl 20,24 (das Mittel aus allen 10 Bestimmungen) weicht kaum von der durch Bineau's Formel verlangten (20,22) ab; diese kann defshalb als ein genauer Ausdruck für das Resultat der Erfahrung angesehen werden.

Nachdem dieser Punkt erledigt war, stellten wir eine gröfsere Menge Salzsäure von 20,22 pC. dar und untersuchten deren Verhalten beim Kochen unter verschiedenen, von dem der Atmosphäre abweichenden Drücken.

Bei allen diesen Versuchen wurde das vermeintliche Hydrat zersetzt; eine weiter ausgedehnte Versuchsreihe ergab ferner das Resultat, dafs für jeden beliebigen Druck eine bestimmte wässerige Salzsäure existirt, welche nur bei diesem *einen* Drucke unverändert gekocht werden kann.

Die Versuche unter einem Drucke von weniger als 1 Atmosphäre wurden in der Art möglich gemacht, dafs man das die Säure enthaltene Kölbchen (*a*, Fig. 6) luftdicht mit einem Ballon von 20 Liter Inhalt verband, in dessen Inneren vermittelst einer Luftpumpe jede gewünschte Tension hergestellt werden konnte.

Eine bei *d* in Quecksilber tauchende Manometerröhre *c* gab den Unterschied zwischen dem Druck der Atmosphäre und dem im Innern des Ballons. Nachdem der letztere durch Auspumpen im gewünschten Mafse verringert worden war, erhitzte man das Kölbchen *a*, während zugleich ein lebhafter Wasserstrahl den Ballon *b* kalt hielt. Dadurch, dafs man von Zeit zu Zeit einen am Rohre *f* angebrachten Hahn etwas öffnete, welcher den Apparat mit dem bereits luftleeren Stiefel der Luftpumpe verband, konnte man leicht die Spannung im Innern des Ballons bis auf $\pm$ 5 MM. constant halten. — Drücke von *mehr* als 1 Atmosphäre wurden dadurch hervorgebracht, dafs man die Dämpfe der Säure nöthigte, durch eine Quecksilbersäule von der entsprechenden Höhe hindurch zu streichen. Unter jedem einzelnen Druck wurden mindestens zwei Versuche in der Art gemacht, dafs die Säure das eine Mal durch das Kochen stärker, das andere Mal schwächer wurde.

Die folgende Tabelle V giebt die Resultate unserer Versuche. Die Zahlen, welche Atomverhältnissen entsprechen, sind durch ein * ausgezeichnet. Zur besseren Vergleichung schicken wir die Zusammensetzungen einiger wässerigen Salzsäuren voraus, welche ClH und Wasser in einfachen Atomverhältnissen gemischt enthalten:

Die Formel	ClH + 13 HO	verlangt	23,8	pC.	Chlorwasserstoff.
„	„	ClH + 14 HO	„	22,5	„	„
„	„	ClH + 15 HO	„	21,3	„	„
„	„	ClH + 16 HO	„	20,22	„	„
„	„	ClH + 17 HO	„	19,3	„	„
„	„	ClH + 18 HO	„	18,4	„	„

Tafel V.

Nummer des Versuchs	Druck in Metern Queck-silber	Procentgehalt an Chlorwasserstoff		Nummer des Versuchs	Druck in Metern Queck-silber	Procentgehalt an Chlorwasserstoff	
		der ursprünglichen Säure	des Kochrückstandes			der ursprünglichen Säure	des Kochrückstandes
1	0,065	20,2*	23,3	18	0,63	20,2*	20,6
2	0,065	23,8	22,9	19	0,63	21,3*	20,6
3	0,10	21,3*	22,9	20	0,63	21,3*	20,6
4	0,10	23,8*	23,0	21	0,63	20,7	20,6
5	0,10	22,8	22,8	22	0,63	20,6	20,7
6	0,21	21,3	22,2	23	0,765	20,20*	20,23*
7	0,21	22,5*	22,2	24	0,768	20,20*	20,21*
8	0,21	22,3	22,1	25	0,96	20,2*	20,0
9	0,30	21,3*	21,7	26	1,10	18,0	19,6
10	0,30	23,8	22,0	27	1,10	20,2*	19,6
11	0,30	22,0	21,7	28	1,77	18,6	18,5*
12	0,38	21,7	21,3	29	1,77	19,0	18,5*
13	0,38	21,6	21,5	30	2,46	18,0	18,2
14	0,49	21,0	21,3	31	2,51	18,0	18,1
15	0,49	21,3*	21,4	32	2,51	18,0	18,1
16	0,49	21,3*	20,9	33	2,51	18,0	18,0
17	0,63	20,2*	20,6				

Die Resultate dieser zahlreichen Versuche bekräftigen unsere bereits oben aufgestellte Behauptung, wonach es eine stetige Function ist, welche den Zusammenhang ausdrückt zwischen dem Procentgehalt einer wässerigen Salzsäure und

dem Drucke, unter welchem diese Säure gekocht werden kann, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Eben dieser Stetigkeit halber hielten wir uns für berechtigt, aus den in Tabelle V gegebenen Resultaten durch graphische Interpolation die mehr übersichtliche Tafel VI abzuleiten. Diese, sowie die Curve der Fig. 7 sollen dazu dienen, den Gang der Function zu veranschaulichen.

Tafel VI.

(Die Columne P giebt den Betrag des Drucks in Metern Quecksilber; die „pC. ClH" überschriebene den Procentgehalt an ClH der entsprechenden Salzsäure.)

P	pC. ClH	P	pC. ClH	P	pC. ClH	P	pC. ClH
0,05	23,2	0,7	20,4	1,3	19,3	2,0	18,5
0,1	22,9	0,760	20,24	1,4	19,1	2,1	18,4
0,2	22,3	0,8	20,2	1,5	19,0	2,2	18,3
0,3	21,8	0,9	19,9	1,6	18,9	2,3	18,2
0,4	21,4	1,0	19,7	1,7	18,8	2,4	18,1
0,5	21,1	1,1	19,5	1,8	18,7	2,5	18,0
0,6	20,7	1,2	19,4	1,9	18,6		

Aus allem bis jetzt Angeführten geht zur Genüge hervor, dafs die Bildung des Bineau'schen Salzsäurehydrats mit 16 Atomen Wasser an *einen* bestimmten Luftdruck gebunden ist, dafs dasselbe also nicht als eine wahre chemische Verbindung betrachtet werden darf.

Es schien uns zunächst nöthig, zu untersuchen, ob die andere von Bineau erhaltene Salzsäure, mit 12 Atomen Wasser, eine gröfsere Beständigkeit besitze, als die eben betrachtete. Zu diesem Zwecke kürzten wir die Bineau'sche Darstellungsmethode dadurch ab, dafs wir wässerige Salzsäure in das burettenähnliche, durch Fig. 8 dargestellte Gefäfs brachten, das Rohr *c* mit einem Aspirator verbanden, und dann künstlich getrocknete Luft durchsaugten. Das im

Innern angebrachte Thermometer *b* gab die Temperatur der Säure.

Bei dem ersten Versuche wurde kein Thermometer angewandt. Eine Säure von 20,2 pC. wurde viele Tage lang einem Strome trockener Luft ausgesetzt, während die Temperatur der Umgebung etwa 10° betrug. Nach dieser Zeit hatten sich mehr als $^2/_3$ der Flüssigkeit verflüchtigt und der Rückstand enthielt 23,3 pC. Chlorwasserstoff. Nachdem der letztere nochmals einige Tage mit trockener Luft behandelt worden war, enthielt er 25,0 pC. ClH und änderte sich bei weiterem Durchleiten der Luft nicht mehr, da eine mehrere Tage später vorgenommene Analyse einen Procentgehalt von 24,9 ergab. Diese Zahl stimmt zwar nicht genau, aber doch hinlänglich gut mit der von der Formel ClH + 12 Aq. verlangten (25,2), um die Existenz eines diesem Ausdrucke entsprechenden Hydrats wahrscheinlich zu machen. — Von demselben Gesichtspunkte ausgehend, welcher uns bei der Untersuchung des anderen vermeintlichen Salzsäurehydrats geleitet hatte, behandelten wir wässerige Salzsäure von geeigneter Stärke bei verschiedenen, jedesmal genau beobachteten Temperaturen so lange mit getrockneter Luft, als diese noch eine Aenderung in der Zusammensetzung bewirkte. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Tabelle VII enthalten, und zwar

in Columne I : die Temperatur, bei welcher operirt wurde;

in Columne II : die Zeitdauer des Luftstroms in Stunden;

in Columne III : der Procentgehalt der Säure an ClH vor der Behandlung mit Luft;

in Columne IV : der Procentgehalt des nach Beendigung des Versuchs bleibenden Rückstands.

Tafel VII.

I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
0°	20	45,3	32,0	0°	6	25,0	25,0	30°	5	24,1	24,3
0°	10	32,0	28,9	10°	—	20,2	23,3	62°	5	22,8	22,9
0°	15	28,9	27,2	10°	48	23,3	25,0	77°		22,0	22,2
0°	6	27,2	26,4	10°	48	25,0	24,9	85°		21,7	21,7
0°	16	26,4	25,6	30°	4	23,8	24,4	91°		21,3	21,4
0°	20	25,6	24,8	30°	4	24,4	24,1	98°		21,1	21,1

Bei den höheren Temperaturen wurde die Luft so lange durchgeleitet, bis etwa $^3/_4$ der angewandten Säure verflüchtigt waren. Man sieht, dafs die durch Einwirkung trockener Luft erhaltenen wässerigen Salzsäuren eine mit der Temperatur, bei welcher sie entstanden sind, stetig wechselnde Zusammensetzung zeigen. Hieraus folgt, dafs eine Säure von der Zusammensetzung ClH + 12 HO eben so wenig auf den Namen einer chemischen Verbindung Anspruch machen darf, wie die nach der Formel ClH + 16 HO zusammengesetzte.

Zur besseren Uebersicht wurde auch aus Tafel VII durch graphische Interpolation eine nach gleichen Temperaturintervallen fortschreitende Tafel (VIII) entworfen. t bedeutet die Temperaturgrade, G die mit der Gewichtseinheit Wasser verbundene Gewichtsmenge Chlorwasserstoff. Die dieser Tabelle entsprechende Curve ist in Fig. 5 mit *cc* bezeichnet. t ist als Abscisse, G als Ordinate aufgetragen.

Tafel VIII.

t	pC. ClH	G	t	pC. ClH	G	t	pC. ClH	G
0	25,0	0,333	40	23,8	0,312	80	22,0	0,283
5	24,9	0,331	45	23,6	0,308	85	21,7	0,278
10	24,7	0,328	50	23,4	0,305	90	21,4	0,273
15	24,6	0,326	55	23,2	0,302	95	21,1	0,267
20	24,4	0,323	60	23,0	0,298	100	20,7	0,261
25	24,3	0,320	65	22,8	0,295	110	20,24 (?)	0,2538 (?)
30	24,1	0,317	70	22,6	0,291			
35	23,9	0,315	75	22,3	0,286			

Es besteht eine bemerkenswerthe Beziehung zwischen den durch fortgesetztes Sieden unter verschiedenem Drucke und den durch Einwirkung eines trockenen Luftstroms entstandenen Säuren. Wir fanden nämlich, dafs eine wässerige Salzsäure, welche unter einem bestimmten Druck unverändert, also bei einer gewissen constanten Temperatur siedet, identisch ist mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom keine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet. Es geht diefs klar aus der folgenden Zusammenstellung (Tafel IX) hervor, welche unter I einige aus Tabelle V mit Hinzufügung des in diesen Fällen beobachteten Siedepunkts entnommene Zahlen enthält; II ist ein Auszug aus Tafel VII.

Tafel IX.

I			II	
Druck in Metern	Siedepunkt	Procentgehalt an ClH	Temperatur beim Luftstrom	Procentgehalt an ClH
0,10	61 bis 62^0	22,8	62^0	22,9
0,21	76 „ 77^0	22,1	77^0	22,2
0,30	84 „ 85^0	21,7	85^0	21,7
0,38	91^0	21,3	91^0	21,4
0,49	97^0	20,9	98^0	21,1
0,62	103^0	20,6	?	?

Wir glauben, den Beweis geliefert zu haben, dafs die Annahme zweier Salzsäurehydrate mit beziehungsweise 12 und 16 Atomen Wasser durch Nichts gerechtfertigt wird. Wollte man nun daraufhin annehmen, wässerige Salzsäure sei als ein blofses Gemenge von Wasser und flüssigem Chlorwasserstoff anzusehen, so läge ein Fall vor, der mit allen seitherigen Erfahrungen über die Dampfspannung gemischter Flüssigkeiten im Widerspruch stände. Salzsäure von 20,2 pC. siedet bei + 110^0; eben so liegen die Siedepunkte der auf

Tafel IX unter I aufgeführten Säuren sämmtlich um etwa 9° höher, als die des Wassers unter gleichen Drücken. Diese Thatsachen nöthigen uns, anzunehmen, dafs zwischen den Moleculen des Wassers und des Chlorwasserstoffs Anziehungen bestehen, welche, wenn sie auch nicht zu dem Veranlassung geben, was man gewöhnlich unter chemischer Verbindung versteht, doch wesentlich verschieden sind von den Kräften, welche die meisten übrigen Gase in ihrer wässerigen Lösung festhalten.

Wer, im Widerspruch mit den gangbaren Ansichten, zugeben will, dafs chemische Verbindungen auch in andern als einfachen Aequivalentverhältnissen möglich seien, der kann unsere Beobachtungen einfach folgendermafsen erklären: Für jede Temperatur giebt es ein bestimmtes Salzsäurehydrat, dessen Existenz an eben diese Temperatur geknüpft ist. Bei dieser einen Temperatur verhält es sich einem Luftstrom gegenüber als ein Ganzes; es kann auch ohne Aenderung in der Zusammensetzung gekocht werden*), falls dieses Kochen nur unter einem Drucke geschieht, welcher das Zusammenfallen des Siedepunkts mit der betreffenden Temperatur zur Folge hat. — Wir sind weit davon entfernt, dieser Erklärung einen besonderen theoretischen Werth beizulegen, halten dieselbe aber für ein practisches Mittel, um das Resultat unserer Versuche in wenigen Worten zusammenzufassen.

---

*) Wir wollen hiermit nicht sagen, dafs die Säure *unzersetzt* verdampfe; im Gegentheil glauben wir, dafs der Dampf wässeriger Salzsäure nichts als ein Gemenge von Wasserdampf und Chlorwasserstoff ist: 1) weil, wie Bineau fand, der Dampf der Säure ClH + 16 HO seine beiden Bestandtheile unverdichtet enthält, und 2) weil uns unsere Erfahrung gelehrt hat, dafs, wenn auch eine Salzsäure durch Kochen völlig unverändert bleibt, das Destillat doch bei nicht ganz sorgfältiger Abkühlung wechselnde Stärke zeigt (siehe oben auf S. 341).

B. Versuche mit Ammoniak.

I. *Beziehung zwischen der Ammoniakmenge, welche Wasser von 0° aufzunehmen vermag, und dem Druck, unter welchem diefs stattfindet.*

In einer im Jahre 1856 in diesen Annalen veröffentlichten Abhandlung*) theilte Carius eine Reihe von Bestimmungen mit, welche die Löslichkeit des Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen und unter gewöhnlichem Luftdruck zum Gegenstand hatten; an demselben Ort berichtet er von Versuchen, welche zu beweisen scheinen, dafs Ammoniak, wenn es mit andern Gasen gemischt mit Wasser in Berührung kommt, sich ganz so verhält, wie es das Dalton'sche Gesetz verlangt. Dieses Resultat schien uns in Anbetracht der ungemein grofsen Löslichkeit des Ammoniaks so auffallend, dafs wir uns entschlossen, dasselbe durch einige unter direct geändertem Druck angestellte Sättigungsversuche zu prüfen. Als constante hierbei einzuhaltende Temperatur wählten wir 0° und verfuhren im Uebrigen genau so, wie früher bei unseren Versuchen mit Salzsäure. Den Anfang machten wir mit Bestimmungen unter gewöhnlichem Luftdruck und erhielten dabei Resultate, welche sich mit den Carius'schen in keiner Weise vereinbaren liefsen. Um die Ursache dieser Differenzen aufzufinden, machten wir eine Reihe von Bestimmungen genau nach der von Carius angegebenen Methode, gelangten aber dabei zu Zahlen, welche nicht nur von den früher erhaltenen, sondern auch unter einander erheblich abwichen. Nach einer langen kritischen Prüfung

*) Diese Annalen XCIX, 129; auch Bunsen's gasometrische Methoden S. 136.

beider Methoden gelangten wir zu dem Schlusse, dafs es sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich ist, auf dem von Carius eingeschlagenen Wege zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich folgende :

1) Die Zeit, welche verstreicht, bis die Temperatur der zu sättigenden Flüssigkeit mit derjenigen des umgebenden Bades übereinstimmt, ist, wenn man etwa in demselben Mafsstabe wie Carius operirt, sehr erheblich, jedenfalls viel beträchtlicher, als dieser Chemiker angenommen zu haben scheint.

2) Wenn Wasser in einem oben offenen Rohr mit Ammoniak gesättigt werden soll, so ist es kaum möglich, einen absorptiometrischen Gleichgewichtszustand herbeizuführen. Die atmosphärische Luft ist schwerer als Ammoniakgas, senkt sich also stets ins Innere des Rohrs herab, und man ist nie sicher, dafs sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht reinen Gases befindet. So wie der Luftgehalt dieser Schicht zunimmt, tritt ein Austausch von absorbirtem Ammoniak gegen Luft und in Folge dessen Temperaturerniedrigung ein *).

---

*) Der folgende Versuch, als einer unter mehreren, welche alle ähnliche Resultate lieferten, mag als Beleg dieser Behauptungen dienen. Etwa 10 CC. Wasser wurden in ein Proberohr gebracht, dessen Dimensionen nahezu mit denen des Carius'schen Apparats übereinstimmten, und dann wurde Ammoniak hindurchgeleitet, während das Ganze mit einem Bade von schmelzendem Eis umgeben war. Beim Beginn des Versuchs zeigte ein Thermometer, welches bis auf den Boden des Proberohrs reichte, eine Temperatur von + 20°; nachdem der Versuch 15′ gedauert hatte, fing das Gas an, unabsorbirt durchzugehen und die Temperatur sank auf + 6°; nachdem jetzt das Gas 15′ lang, scheinbar unabsorbirt, durchgegangen war (also zu der Zeit, wo Carius seine Versuche zu unterbrechen pflegte), stand das

3) Die Bestimmung der Dichtigkeit einer bei niederer Temperatur gesättigten Ammoniakflüssigkeit ist eine Operation, deren richtige und genaue Ausführung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Da wir in unserer, für Salzsäure in Anwendung gebrachten Methode bei wiederholter kritischer Prüfung keine erhebliche Fehlerquelle auffinden konnten, so nahmen wir keinen Anstand, dieselbe fast unverändert auch für Ammoniak in Anwendung zu bringen. — Die quantitative Bestimmung des in dem zugeschmolzenen Kugelapparate enthaltenen Ammoniaks geschah durch Zerbrechen desselben unter einer gemessenen Menge überschüssiger titrirter Salzsäure und Ermittelung des Säureüberschusses mittelst verdünnten Aetznatrons von bekanntem Wirkungswerthe gegen die Säure. Der Titer der Salzsäure war durch wiederholte Analyse mittelst reinen Silbers festgestellt.

Nur bei den unter höherem Druck angestellten Versuchen brachten wir dießmal eine kleine Modification unserer

---

Thermometer auf + 4°,8; 12 Minuten später war die Temperatur + 0°,7 und nach abermals 13′ immer noch + 0°,5. Das Gas fing jetzt an, etwas langsam durchzugehen, das Thermometer zeigte in Folge dessen 10′ nach der letzten Ablesung — 0°,2, 5 Minuten später sogar — 0°,8. Mit dem Aufhören des Gasstroms sank das Thermometer auf — 1°,2. Alle angeführten Temperaturen wurden in den untersten Schichten der Flüssigkeit beobachtet. An der Oberfläche war dieselbe stets kälter. Bei einer während eines lebhaften Gasstroms angestellten Beobachtung zeigte die oberste Schicht eine Temperatur von — 3°,2. — Die beim Uebergang des Ammoniaks aus dem gelösten in den gasförmigen Zustand gebundene Wärme ist so grofs, dafs wir leicht etwa 20 Grm. Quecksilber zum Gefrieren brachten, indem wir dasselbe mit wenigen Cubikcentimetern einer bei — 10° gesättigten Ammoniakflüssigkeit übergossen und dann einen raschen Luftstrom durch die letztere hindurchtrieben.

früheren Methode an, welche eine genauere Bestimmung des Drucks zum Zweck hatte. Wir stellten nämlich den durch Fig. 3 dargestellten Apparat vorerst mit Weglassung der Quecksilbersäule in *e* zusammen und verdrängten alle im Innern desselben befindliche Luft durch Ammoniakgas. Wenn diefs geschehen war, umgaben wir das Sättigungsgefäfs mit einer Kältemischung von etwa — 30° und setzten die Durchleitung des Gases bis zur Sättigung des Wassers fort. Jetzt wurde der das Gas zuführende Schenkel des Kugelapparats mit der gehörigen Vorsicht zugeschmolzen, Quecksilber in den Cylinder *e* gegossen, und die Kältemischung durch schmelzendes Eis ersetzt. Nachdem alle Ammoniakentwickelung aufgehört hatte und die Quecksilberhöhe im Manometer constant geworden war, wurde der Versuch in der bekannten Weise beendigt.

Die folgende Tafel (X) enthält die Resultate unserer Versuche. P bedeutet den partiellen Druck des Gases in Metern Quecksilber; G die von 1 Gewichtstheil Wasser absorbirte Gewichtsmenge Gas. Die Versuche 1 bis 7 wurden unter einem Druck von weniger, die Versuche 16 bis 23 unter einem Druck von mehr als einer Atmosphäre, die Versuche 8 bis 15 bei gewöhnlichem Atmosphärendruck angestellt. Eine graphische Darstellung aller Resultate setzte uns in den Stand, diese letzteren Versuche alle auf einen partiellen Gasdruck von 0,76 M. zu reduciren. Die Abweichungen der einzelnen reducirten Werthe von dem aus allen gezogenen Mittel geben einen ungefähren Begriff von der Fehlergrenze unserer Zahlenwerthe. Dieses Mittel berechnet sich zu 0,877, das Maximum weicht um 0,010, das Minimum um 0,014 von dieser Zahl ab. Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt 0,006 oder 0,7 pC. des Ganzen.

Tafel X.

Nr.	P	G	Nr.	P	G	G für P=0,76 M.	Nr.	P	G
1	0,018	0,074	8	0,753	0,870	0,875	16	0,904	0,955
2	0,097	0,274	9	0,759	0,869	0,869	17	0,912	0,994
3	0,241	0,463	10	0,759	0,882	0,883	18	1,261	1,292
4	0,268	0,478	11	0,761	0,877	0,876	19	1,264	1,268
5	0,452	0,652	12	0,762	0,864	0,863	20	1,266	1,248
6	0,707	0,845	13	0,763	0,889	0,887	21	1,281	1,290
7	0,712	0,855	14	0,763	0,878	0,876	22	1,960	2,134
			15	0,769	0,891	0,885	23	1,963	2,137

Aus diesen directen Beobachtungen wurde die folgende Tabelle durch graphische Interpolation abgeleitet :

Tafel XI.

P	G	P	G	P	G	P	G
0,00	0,000	0,25	0,465	0,85	0,937	1,45	1,469
0,01	0,044	0,30	0,515	0,90	0,968	1,50	1,526
0,02	0,084	0,35	0,561	0,95	1,001	1,55	1,584
0,03	0,120	0,40	0,607	1,00	1,037	1,60	1,645
0,04	0,149	0,45	0,646	1,05	1,075	1,65	1,707
0,05	0,175	0,50	0,690	1,10	1,117	1,70	1,770
0,75	0,228	0,55	0,731	1,15	1,161	1,75	1,835
0,100	0,275	0,60	0,768	1,20	1,208	1,80	1,906
0,125	0,315	0,65	0,804	1,25	1,258	1,85	1,976
0,150	0,351	0,70	0,840	1,30	1,310	1,90	2,046
0,175	0,382	0,75	0,872	1,35	1,361	1,95	2,120
0,200	0,411	0,80	0,906	1,40	1,415	2,00	2,195

Die auf Fig. 4 mit „NH_3“ bezeichnete Curve ist eine graphische Darstellung der in dieser Tabelle niedergelegten Resultate. P ist als Abscisse, G als Ordinate aufgetragen. Ein Blick auf diese Curve zeigt :

1) Dafs die von Wasser bei 0° absorbirte Menge Ammoniakgas dem Druck dieses Gases nicht einmal annähernd proportional ist.

2) Dafs innerhalb der Druckgrenzen 0 M. und ungefähr 1 M. — die, gleichen Druckdifferenzen entsprechenden Zu-

nahmen an absorbirter Gasmenge bei wachsendem Druck kleiner und kleiner werden; dafs aber oberhalb dieses Punktes das Gegentheil statt hat.

Eine Vergleichung der Curve „NH_3“ mit der Geraden *Ob*, welche den Ursprung und den, P = 0,76 M. entsprechenden Punkt mit der ersteren gemein hat, zeigt, wie weit das einfache Dalton'sche Gesetz davon entfernt ist, den von uns ermittelten Thatsachen zu entsprechen.

II. *Abhängigkeit der bei constantem Druck von Wasser absorbirten Menge Ammoniak von der Temperatur, bei welcher diefs statt hat.*

Alle hierher gehörigen Versuche wurden bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt. Da das hierbei eingehaltene Verfahren mit dem für Salzsäure angewandten übereinstimmt, so begnügen wir uns mit einfacher Angabe der Resultate (in Tafel XII). B bedeutet den Barometerstand in Metern, t die Temperatur, G die von 1 Grm. Wasser unter den Umständen des Versuchs absorbirte Menge Ammoniak in Grm.

Tafel XII.

Nr.	B	t	G
1	0,760	0°,0 C.	0,875
2	0,766	6°,2	0,756
3	0,749	6°,9	0,723
4	0,749	6°,9	0,726
5	0,742	15°,4	0,586
6	0,755	15°,4	0,589
7	0,744	24°,1	0,465
8	0,751	24°,1	0,471
9	0,768	35°,3	0,350
10	0,760	35°,3	0,354
11	0,768	54°,2	0,202

Da der Einflufs des Drucks auf die durch G dargestellten Werthe bei Ammoniak sehr beträchtlich ist, so ist es nicht erlaubt, dieselben ohne weitere Correction als für einen Barometerstand von 0,76 M. giltig zu betrachten. Die zu einer zuverlässigen Reduction nöthigen Versuche haben wir bis jetzt noch nicht angestellt; wir müssen uns also darauf beschränken, in der folgenden Tabelle XIII die Resultate einer provisorischen, annähernden Interpolation mitzutheilen. G bedeutet die von der Gewichtseinheit Wasser bei einem *Barometerstand* von 0,76 M. und einer Temperatur von t^0 absorbirte Gasmenge.

Die hierher gehörige Curve ist die auf Fig. 5 mit *b* bezeichnete. Die Ordinaten stellen die Werthe von G dar.

Tafel XIII.

t	G	t	G	t	G	t	G
0° C.	0,875	16° C.	0,582	32° C.	0,382	48° C.	0,244
2°	0,833	18°	0,554	34°	0,362	50°	0,229
4°	0,792	20°	0,526	36°	0,343	52°	0,214
6°	0,751	22°	0,499	38°	0,324	54°	0,200
8°	0,713	24°	0,474	40°	0,307	56°	0,186
10°	0,679	26°	0,449	42°	0,290		
12°	0,645	28°	0,426	44°	0,275		
14°	0,612	30°	0,403	46°	0,259		

Manchester, Ende Juni 1859.

Ueber einige neue Alkohole; Verbindungen von Cholesterin, Aethal, Borneo-Campher und Meconin mit Säuren;

nach *M. Berthelot* *).

Berthelot stellt, wie das seit längerer Zeit den Alkoholen zugezählte Aethal, auch das Cholesterin, den Borneo-Campher und das Meconin zu dieser Klasse von Körpern. Er rechnet zu den Alkoholen allgemein jede aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende neutrale Substanz, die sich direct mit Säuren verbinden kann unter Elimination von Wasser und Bildung solcher neutraler Verbindungen, welche fähig sind, unter Wiederaufnahme der Elemente des Wassers die Körper, aus denen sie entstanden, zu reproduciren.

Solche, den Aethern zuzuzählende Verbindungen lassen sich aus den oben genannten Substanzen darstellen in ähnlicher Weise, wie früher **) für die künstliche Darstellung von Fetten angegeben wurde, nämlich durch 8- bis 10stündiges Erhitzen der Substanz mit der Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 200^0 und angemessene Reinigung der hierbei sich bildenden Verbindung.

Cholesterin-Verbindungen.

Für das Cholesterin nimmt Berthelot die von Gerhardt vorgeschlagene Formel $C_{52}H_{44}O_2$ an. Er hat die aus Cholesterin bei mehrstündigem Erhitzen mit Stearinsäure, Benzoësäure, Buttersäure und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 200^0 sich bildenden Verbindungen dargestellt.

---

*) Im Auszug aus Ann. ch. phys. [3] LVI, 51.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 304 u. XCII, 301.

Die Reinigung derselben gründet sich einerseits auf ihre Neutralität und den Widerstand, welchen sie verseifenden Agentien entgegensetzen, andererseits darauf, dafs das Cholesterin in siedendem Weingeist leicht löslich ist, während diese Verbindungen in derselben Flüssigkeit unlöslich oder doch schwerer löslich sind. Diese Verbindungen des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, meist auch schwer löslich in siedendem Alkohol, mehr oder weniger löslich in Aether; nach ihren physikalischen Eigenschaften, dem äufseren Aussehen, der Zähigkeit, dem Verhalten beim Schmelzen stehen sie in der Mitte zwischen den eigentlichen Wachsarten und den Harzen. Ihre Zusammensetzung läfst sich ausdrücken durch die allgemeine Formel:

$$C_{52}H_{44}O_2 + 1 \text{ Aeq. Säure} - 2HO.$$

Sie sind neutrale Substanzen. Der Einwirkung wässeriger Lösungen von Alkalien bei 100° widerstehen sie weit länger, als die neutralen Fette; doch werden sie, wenn diese Einwirkung 8 bis 10 Tage lang andauert, vollständig zu Cholesterin und der Säure gespalten. Bei dem Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sie sich dann unter Ausstofsung eines eigenthümlichen aromatischen Geruches und unter Freiwerden eines Theils der Säure, die in ihre Zusammensetzung einging; die Endproducte der trocknen Destillation sind flüchtige Substanzen und ein geringer Rückstand von Kohle. Auf Platinblech erhitzt schmelzen sie, und verbrennen sie dann ohne einen Rückstand zu lassen. Berthelot hält es für wahrscheinlich, dafs einige dieser Verbindungen, namentlich die Stearinsäureverbindung, in dem Thierkörper, sei es nun bei normalem oder bei krankhaftem Zustande desselben, vorkommen.

Für die *Stearinsäure-Verbindung* mag beispielsweise die Art der Darstellung und Reinigung specieller angegeben werden. 1 Theil Cholesterin wird mit 4 bis 5 Th. Stearinsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre 8 bis 10 Stunden

lang auf 200^{0} erhitzt. Nach dem Erkalten sind in dem oberen Theile der Röhre einige Wassertröpfchen bemerkbar; der übrige Inhalt der Röhre besteht aus einer homogenen wachsartigen Masse, einer Mischung von freiem Cholesterin, freier Stearinsäure und der Verbindung beider. Zuerst wird die noch freie Stearinsäure beseitigt; zu diesem Ende wird die Masse in einem kleinen Kolben geschmolzen, etwas Aether und dann gelöschter Kalk zugesetzt, und das Ganze während einiger Minuten auf 100^{0} erhitzt; dann behandelt man es mit kochendem Aether, welcher unter Zurücklassung des stearinsauren Kalkes das freie Cholesterin und die Stearinsäure-Verbindung desselben auflöst. Die beiden letzteren Substanzen bilden den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung (die alkoholische Lösung dieses Rückstandes darf Lackmustinctur nicht röthen; im entgegengesetzten Fall wäre die Behandlung mit Kalk und Aether zu wiederholen). Um sie von einander zu scheiden, kocht man diesen Abdampfrückstand in einer kleinen Schale mit seinem 8- bis 10fachen Gewichte gewöhnlichen Alkohols, welcher das freie Cholesterin leicht löst, giefst die siedende Flüssigkeit ab und wiederholt das Auskochen des ungelöst Gebliebenen 5- bis 6mal. Zuletzt wird die in Form einer geschmolzenen Wachsmasse rückständig gebliebene Verbindung in siedendem Aether gelöst, aus welcher Lösung sie bei dem Erkalten derselben sich krystallinisch abscheidet.

Die Stearinsäure-Verbindung ist eine weifse, in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz; in kaltem Aether ist sie nur wenig löslich. Ihre Zusammensetzung ist $C_{88}H_{78}O_4$ (gefunden 82,9 pC. C und 12,1 H; berechnet 82,8 pC. C und 12,2 H). Sie schmilzt gegen 65^{0} zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer matt-weifsen unkrystallinischen wachsartigen Masse erstarrt.

Die *Buttersäure-Verbindung* $C_{60}H_{50}O_4$ (gefunden 81,9 pC. C und 11,3 H; berechnet 81,5 pC. C und 11,3 H) ist eine neutrale, geruchlose, in Aether leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem Alkohol etwas mehr lösliche Substanz; sie ist ziemlich leicht schmelzbar, aber ihr Schmelz- oder Erstarrungspunkt ist schwer zu bestimmen, da sie bis zur gewöhnlichen Temperatur halbweich und durchscheinend bleibt.

Die *Essigsäure-Verbindung* läfst sich wie die Buttersäure-Verbindung von freier Säure leicht in der Art befreien, dafs man die durch Erhitzen von Cholesterin und der Säure erhaltene Masse in einem Reagensrohr zu concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali setzt und nach Zusatz von Aether schüttelt; die abgegossene ätherische Lösung läfst nach dem Filtriren und Abdampfen im Wasserbad einen aus unverbundenem Cholesterin und der Verbindung bestehenden Rückstand. Aber die Essigsäure-Verbindung liefs sich nicht mit Sicherheit frei von unverbundenem Cholesterin erhalten, da auch sie in siedendem Alkohol in erheblicher Menge löslich ist. In ihren Eigenschaften ist sie der Buttersäure-Verbindung ähnlich.

Es scheint eine *Chlorwasserstoff-Verbindung* zu existiren, die sich bei 8- bis 10stündigem Erhitzen des Cholesterins mit kalt gesättigter wässeriger Chlorwasserstoffsäure auf 100° bildet; wird der Inhalt der Röhre dann mit vielem Wasser gewaschen, in Aether gelöst, diese Lösung mit verdünntem wässerigem Alkali geschüttelt, und die ätherische Lösung eingedampft, so bleibt die Chlorwasserstoff-Verbindung als eine durchscheinende harzartige Masse zurück, die indessen nicht rein erhalten wurde (der Chlorgehalt nahm bei den zum Reinigen vorgenommenen Operationen fortwährend ab).

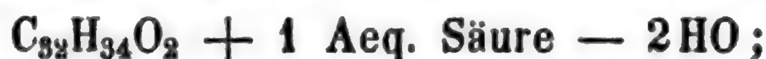
Die *Benzoësäure-Verbindung* $C_{66}H_{48}O_4$ (gefunden 82,6 pC. C und 10,4 H; berechnet 83,2 pC. C und 10,1 H) ist nur

schwierig ganz rein zu erhalten; sie bildet kleine weifse glänzende glimmerartige Blättchen, die unter dem Mikroscop als rectanguläre Tafeln erscheinen; sie schmilzt zwischen 125 und 130°. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer Glasröhre verflüchtigt sie sich ohne Freiwerden von Säure und ohne Kohle zu hinterlassen.

Berthelot betrachtet hiernach das Cholesterin als einen dem Aethal analogen Alkohol, welcher wie das Aethal in dem Thierkörper sich bildet. Das Cholesterin gehört in eine Reihe von Alkoholen mit der allgemeinen Formel $C_nH_{n-8}O_2$, welcher auch der Zimmt-Alkohol (das Styron) $C_{18}H_{10}O_2$ angehört.

Aethal-Verbindungen.

Es ist seit längerer Zeit erkannt, dafs das Aethal zu den Alkoholen gehört. Berthelot hat, da über die ätherartigen Verbindungen des Aethals mit organischen Säuren nur wenig bekannt ist, die Stearinsäure-, Buttersäure-, Essigsäure- und Benzoësäure-Verbindung dargestellt. Alle diese Verbindungen reagiren neutral; sie haben die Zusammensetzung :



$$C_{32}H_{34}O_2 + 1 \text{ Aeq. Säure} - 2HO;$$

auch sie werden durch wässerige Alkalien bei 100° nur sehr langsam zersetzt.

Die *Stearinsäure-Verbindung* wird wie die entsprechende Verbindung des Cholesterins dargestellt. Sie krystallisirt in weifsen glänzenden dünnen Blättern, ähnlich wie Wallrath, hat die Zusammensetzung $C_{68}H_{68}O_4$ (gefunden 80,0 pC. C und 13,6 H; berechnet 80,3 pC. C und 13,4 H), schmilzt zwischen 55 und 60° und erstarrt krystallinisch, verbrennt auf Platinblech erhitzt mit weifser Flamme und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre unter Annahme schwach saurer Reaction.

Die *Buttersäure-Verbindung* liefs sich, ihrer gröfseren Löslichkeit in Alkohol wegen, von unverbundenem Aethal

nicht ganz frei erhalten. Sie ist viel leichter schmelzbar als Aethal, mischbar mit Aether aber nicht mit Alkohol, in kleiner Menge ohne merkliche Zersetzung verflüchtigbar.

Die *Essigsäure-Verbindung* konnte gleichfalls nicht ganz frei von unverbundenem Aethal erhalten werden; sie ist auch mischbar mit Aether und kann verflüchtigt werden.

Die *Benzoësäure-Verbindung* ist schwierig und nur mit grofsem Verlust im reinen Zustande darzustellen. Sie ist eine weifse, leicht schmelzbare, in Aether sehr leicht, in Alkohol etwas lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{46}H_{38}O_4$ (gefunden 80,1 pC. C und 11,0 H; berechnet 79,8 pC. C und 11,0 H).

In derselben Weise, wie auf das Cholesterin und das Aethal, liefs Berthelot auch organische Säuren bei höherer Temperatur auf eine grofse Zahl anderer sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen einwirken, namentlich auf Meconin, Orcin, gewöhnlichen Campher, Thymol, Alizarin und die s. g. Terpentinölhydrate; alle diese Körper, mit Ausnahme des Orcins, gehören der Gruppe organischer Verbindungen mit 20 Aeq. Kohlenstoff an. Nur das Meconin und das Orcin bildeten dabei den Aethern vergleichbare Verbindungen. — Der gewöhnliche Campher verband sich nicht in wahrnehmbarer Menge mit organischen Säuren; Berthelot betrachtet ihn auch nicht als zu den Alkoholen, sondern als zu den Aldehyden gehörend (vgl. S. 363). — Thymol und Alizarin gaben nicht hinreichend bestimmte Resultate; Berthelot betrachtet diese Körper als einer eigenen, zwischen den Säuren und den Alkoholen stehenden Klasse chemischer Verbindungen angehörend (er rechnet dahin auch das Phenol $C_{12}H_6O_2$ und betrachtet das Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ als damit homolog). — Von den s. g. Terpentinölhydraten bildete weder $C_{20}H_{17}O$ noch $C_{20}H_{20}O_4$ mit Säuren eine beständigere Verbindung, und eben

so wenig gelang es, eine solche Verbindung durch Zersetzung der Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 ClH mittelst benzoësauren Silberoxyds zu erhalten; beide letztere Substanzen wirken leicht auf einander ein, aber es bildet sich keine irgend beständigere, den Aethern vergleichbare neutrale Verbindung. Doch betrachtet es Berthelot, gestützt auf die Vergleichung der Formeln des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$, des s. g. Tetrahydrats $C_{20}H_{16}$, 4 HO und der Chlorwasserstoffverbindung $C_{20}H_{16}$, 2 ClH als wahrscheinlich, dafs das s. g. Tetrahydrat als eine den zweiatomigen Alkoholen analoge Substanz, die Chlorwasserstoffverbindung als der Chlorwasserstoffäther derselben anzusehen sei. Er erinnert, dafs noch ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ existirt, welchem eine Chlorwasserstoffverbindung $C_{20}H_{16}$, ClH und ein wahrer einatomiger Alkohol $C_{20}H_{16}$, 2 HO (das Camphol; vgl. S. 363 ff.) entsprechen, dafs aber in den letzteren Verbindungen, welche circularpolarisirend wirken, der Kohlenwasserstoff in einem anderen Molecularzustand enthalten sein mufs, als in den ersteren ($C_{20}H_{16}$, 4 HO und $C_{20}H_{16}$, 2 ClH), wo diefs nicht der Fall ist.

Durch mehrstündiges Erhitzen von *Orcin* $C_{14}H_8O_4$ mit Stearinsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhält man ein Gemenge dieser beiden Körper im unverbundenen Zustande mit einer neu entstandenen Verbindung beider. Letztere Verbindung wurde nach verschiedenen Behandlungen der Masse mit Lösungsmitteln und Kalkhydrat in Form einer wachsartigen, geschmacklosen, schwach gefärbten, gegen die Lösung von Lackmus in siedendem Alkohol sich neutral verhaltenden, in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslichen, in Wasser unlöslichen Masse erhalten, die bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser und Kalkhydrat auf 100° Stearinsäure und einen dem Orcin in mehreren Eigenschaften ähnlichen Körper gab, welcher aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Ueber die atomistische Zusammensetzung der Stearinsäure-Verbindung theilt Berthelot Nichts mit.

Das *Meconin* $C_{20}H_{10}O_8$ vereinigt sich mit Säuren zu neutralen Verbindungen. Wird es mit Stearinsäure während mehrerer Stunden auf 200° erhitzt, aus dem Product das unverbunden gebliebene Meconin durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser ausgezogen und die unverbunden gebliebene Stearinsäure mittelst Kalkhydrat und Aether beseitigt, so erhält man die Stearinsäure-Verbindung als eine neutrale weifse feste Substanz, die leicht schmelzbar ist, nach dem Schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleiben kann, und welche nach Berthelot $C_{92}H_{78}O_{12} = C_{20}H_{10}O_8 + 2 C_{36}H_{36}O_4 - 4 HO$ ist (gefunden 75,3 pC. C und 11,2 H; berechnet 76,0 pC. C und 10,8 H). Eine Benzoësäure-Verbindung bildet sich unter denselben Umständen, welche nach der Reinigung in Oeltröpfchen erhalten, indessen nicht analysirt wurde. Berthelot betrachtet das Meconin als einen mehratomigen Alkohol und stellt Vergleichungen an zwischen den Formeln der Derivate dieses Körpers und denen der vom Aethylen sich ableitenden; er bespricht namentlich, dafs dieselben Beziehungen statthaben zwischen den Formeln des Meconins $C_{20}H_{10}O_8$ und seiner Oxydationsproducte, der Opiansäure $C_{20}H_{10}O_{10}$ und der Hemipinsäure $C_{20}H_{10}O_{12}$, wie zwischen denen des Aethylens C_4H_4, des Aldehyds $C_4H_4O_2$ und der Essigsäure $C_4H_4O_4$.

Camphol-Verbindungen.

Der Borneo-Campher (das Borneol) $C_{20}H_{18}O_2$ verhält sich wie ein Alkohol und bildet mit Stearinsäure, Benzoësäure, Salzsäure direct ätherartige Verbindungen. Berthelot bezeichnet ihn als *Camphol*. Als das Aldehyd des Camphols betrachtet er den gewöhnlichen Campher $C_{20}H_{16}O_2$, und er theilt jetzt Genaueres darüber mit, wie er, in ähnlicher Weise wie Cannizzaro aus dem Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$ den

Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ darstellte, aus dem gewöhnlichen Campher Camphol bereitete *). Camphol bildet sich nämlich bei dem Erhitzen von gewöhnlichem Campher mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung, unter gleichzeitiger Entstehung einer als *Camphinsäure* bezeichneten Säure, welcher wohl die Formel $C_{20}H_{16}O_4$ zukommt, entsprechend der Gleichung :

$$2\,C_{20}H_{16}O_2 + 2\,HO = C_{20}H_{18}O_2 + C_{20}H_{16}O_4.$$

Die Einwirkung geht in zugeschmolzenen Gefäfsen bei 100° nur langsam vor sich (nach 170 Stunden war nur ein Achttheil des Camphers zu Camphol umgewandelt, und ein mehrwöchentliches Erhitzen ist nothwendig, um die Umwandlung eine vollständigere sein zu lassen), rascher bei 180°, wo mehrstündiges Erhitzen genügt, die Ausbeute aber doch nur gering ist, da wegen der beträchtlichen Spannkraft der Weingeistdämpfe bei dieser Temperatur nur enge Glasröhren angewendet werden können. Die aus den Röhren genommene Masse wird mit Wasser behandelt, welche das überschüssige Alkali, das camphinsaure Salz und den Alkohol aufnimmt; es scheidet sich eine ölartige Substanz ab, welche ein Gemenge von Camphol, unverändert gebliebenem Campher und einigen anderen Körpern ist. Aus diesem Gemenge scheidet man das Camphol und den Campher durch Sublimation derselben in einem Glaskolben ab. Man trennt beide von einander in der Art, dafs man dieses Sublimat in einer zugeschmolzenen Röhre mit Stearinsäure während einiger Stunden auf 200° erhitzt, welche Säure nicht mit dem Campher, wohl aber mit dem Camphol eine Verbindung eingeht; durch längeres Erhitzen der so erhaltenen Masse auf etwa 160° läfst sich der Campher und das etwa unverbunden gebliebene Camphol verflüchtigen, und es bleibt ein Gemenge von der Stearinsäure-

*) Eine kurze Nachricht hierüber ist, nach einer vorläufigen Mittheilung Berthelot's, schon in diesen Annalen CX, 368 gegeben.

Verbindung des Camphols mit freier Stearinsäure, welches mit fein gepulvertem Natronkalk gemengt bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° reines Camphol sublimiren läfst. Bei der Darstellung von Camphol aus gewöhnlichem Campher betrug die Ausbeute an ersterem nach der Reinigung niemals mehr als $^1/_{20}$ vom Gewichte des letzteren. — Das so dargestellte Camphol hat die Zusammensetzung des natürlichen Borneo-Camphers (gefunden 77,6 pC. C und 11,6 H; die Formel $C_{20}H_{18}O_2$ verlangt 77,9 pC. C und 11,7 H); es zeigt dieselben Eigenschaften, ausgenommen dafs es die Polarisationsebene des Lichtes im Verhältnifs wie 4 zu 3 stärker dreht, als der natürliche Borneo-Campher nach Biot's Versuchen; es bildet mit Säuren dieselben Verbindungen. Berthelot erinnert, dafs es noch zwei mit dem Camphol oder Borneo-Campher isomere Substanzen giebt : der Campher aus Krapp-Fuselöl*), welcher die Polarisationsebene des Lichtes eben so stark, wie der Borneo-Campher, aber in entgegengesetzter Richtung dreht, und der Campher aus Bernstein**), dessen Rotationsvermögen etwa ein Zehntheil von dem des künstlichen Camphols ist.

Camphol verbindet sich bei dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auf 100° mit dieser vollständig, bei dem Erhitzen mit organischen Säuren auf 200° mit denselben auch leicht; im letzteren Falle läfst sich die unverbunden gebliebene Säure durch Behandlung mit Kalkhydrat und Aether u. s. w. beseitigen, und das unverbunden gebliebene Camphol durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° verflüchtigen. Alle die so

*) Vgl. Jeanjean's Untersuchung in diesen Annalen CI, 96.

**) Der von Döpping (diese Annalen XLIX, 350) als Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Bernstein beobachtete? Berthelot giebt auch beiläufig an, in Versuchen, welche er gemeinsam mit Buignet anstellte, durch Verseifung des Bernsteins Camphol erhalten zu haben.

entstehenden ätherartigen Verbindungen sind neutral, farblos, leichter schmelzbar als Camphol; einige sind flüssig, andere krystallisirbar; sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether und sind in der ersteren Flüssigkeit löslicher als die entsprechenden Aethal- oder Cholesterin-Verbindungen. Sie werden durch Alkalien, und zwar leichter als die Aethal- oder Cholesterin-Verbindungen, unter Wiederbildung der zu ihrer Darstellung angewendeten Säure und von Camphol zersetzt.

Die *Stearinsäure-Verbindung* ist ein neutrales, zähflüssiges, farbloses, geruchloses, flüchtiges Oel, das nach einiger Zeit zu einer schönen krystallinischen Masse wird. Die Zusammensetzung ist $C_{56}H_{52}O_4 = C_{20}H_{18}O_2 + C_{36}H_{36}O_4 - 2HO$; von den folgenden Analysen gehen I und II auf die mit natürlichem Borneo-Campher, III auf die mit künstlich dargestelltem Camphol bereitete Verbindung:

	gefunden			
	I	II	III	berechnet
C	79,5	79,8	80,1	80,0
H	12,7	12,0	12,7	12,4.

Die *Benzoësäure-Verbindung* ist ein neutrales, farb- und geruchloses Oel.

Die *Chlorwasserstoffsäure-Verbindung* wird erhalten durch 8- bis 10stündiges Erhitzen von Camphol mit dem 8- bis 10fachen Gewichte kalt gesättigter wässeriger Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre auf 100°, Waschen des Productes mit verdünntem wässerigem Alkali und Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie gleicht im Aussehen, der Krystallisation, dem Geruch und den meisten physikalischen Eigenschaften der sonst als künstlicher Campher bezeichneten Verbindung aus Terpentinöl und Chlorwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, HCl und hat auch dieselbe Zusammensetzung (gefunden wurden in ihr 20,0 pC. Cl; der Formel $C_{20}H_{17}Cl$ entsprechen 20,6). Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts; ihr Rotationsvermögen ist weit schwächer als das des ursprünglichen

Camphols. Der s. g. künstliche Campher $C_{20}H_{16}$, HCl, welcher von dieser Verbindung, was die physikalischen Eigenschaften betrifft, im Wesentlichen sich nur bezüglich des Rotationsvermögens unterscheidet, wird bei dem Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung auf 180⁰ nicht bemerkbar zersetzt.

Die *Camphinsäure*, deren Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{16}O_4$ ist, erhält man durch Behandlung des Inhaltes der Röhren, in welchen gewöhnlicher Campher mit alkoholischer Kalilösung erhitzt wurde (vgl. S. 364), mit Wasser, Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit damit der Alkohol verjagt werde, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach alkalisch reagirt, Eindampfen und Beseitigen des auskrystallisirenden schwefelsauren Kali's, Anwendung von Alkohol endlich, in welchem das camphinsaure Kali, nicht aber das schwefelsaure Kali löslich ist; wird die alkoholische Lösung eingedampft und der Rückstand noch einmal mit Alkohol behandelt, so bleibt bei dem Verdunsten dieser Lösung das camphinsaure Kali als ein unkrystallisirbarer zerfliefslicher Syrup, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure die Camphinsäure in Form einer fast festen, mehr oder weniger gefärbten, in Wasser untersinkenden und darin nicht oder nur wenig löslichen, in Alkohol leicht löslichen Masse abgeschieden wird. Diese Säure wurde nicht rein genug für die Analyse erhalten. Sie wird bei dem Erhitzen zersetzt, durch siedende Salpetersäure wird sie zu einer Nitroverbindung umgewandelt, ohne dafs jedoch Camphersäure dabei gebildet zu werden scheint. Die Lösung des camphinsauren Natrons giebt mit Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Eisen(Oxyd- und Oxydul-)-Salzen Niederschläge, welche in Essigsäure, auch schon in grofsen Mengen Wasser löslich sind; sie wird durch die Lösungen der Salze von Erden nicht gefällt. Das Kali- und das Natronsalz der Camphinsäure sind in concentrirter Alkalilösung fast unlöslich.

Berthelot giebt noch eine Zusammenstellung der an das Camphol sich anreihenden Verbindungen und vergleicht sie mit den an den Aethylalkohol sich anreihenden :

Aethylalkohol	$C_4H_6O_2$	$C_{20}H_{18}O_2$	Camphol
Stearins. Aethyl	$C_{40}H_{40}O_4$	$C_{56}H_{52}O_4$	Stearins.-Verb.
Chlorwasserstoff-Verb.	C_4H_5Cl	$C_{20}H_{17}Cl$	Chlorwasserstoff-Verb.
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	$C_{20}H_{16}O_2$	Gew. Campher
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	$C_{20}H_{16}O_4$	Camphinsäure (?)
Glyoxylsäure	$C_4H_4O_8$	$C_{20}H_{16}O_8$	Camphersäure
Aethylen	C_4H_4	$C_{20}H_{16}$	Camphen.

Ueber Nachweisung von Traubenzucker;

von *Hugo Schiff.*

Die Anwendung der sog. Trommer'schen Probe zur Nachweisung des Traubenzuckers hat für den Diletanten den unangenehmen Umstand, dafs er öfters eine völlig klare blaue Flüssigkeit nicht erhält, oder dafs ein zu bedeutender Kalizusatz beim Erwärmen eine Fällung von Kupferoxyd bewirkt und so die Erkennung der Zuckerreduction erschwert. Ich hatte daher schon vor mehreren Jahren empfohlen, das durch Weinsäure aus einer Kupfervitriollösung gefällte Kupfertartrat anzuwenden, welches sich bekanntlich in einem geringen Ueberschufs von Alkali zu einer vollkommen klaren blauen Flüssigkeit löst. Es ergab sich indessen, dafs die Lösung des auf die angegebene Weise bereiteten Kupfertartrats meist schon beim Kochen für sich Kupferoxydul ausschied, also unbrauchbar war.

In neuerer Zeit fand ich wiederum Veranlassung, auf diese Methode zurückzukommen, und da gelang es mir nun,

durch Fällung von Kupfervitriol mittelst eines neutralen Tartrats ein ganz untadelhaftes Präparat zu erhalten. Es wird zu diesem Zwecke eine mäfsig concentrirte Lösung des käuflichen Seignettesalzes (Kaliumnatriumtartrat; Tartarus natronatus) mit der Kupfervitriollösung heifs vermischt. Der längere Zeit mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschene Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein zartes blauweifses Pulver dar, während das mittelst Weinsäure gefällte Salz ein sandiges Pulver bildet. Die Lösung in überschüssigem Alkali setzt erst nach mehrstündigem Kochen einzelne Flocken von Kupferoxydul ab. Bei möglichstem Luftabschlufs erhitzt bleibt sehr fein zertheiltes metallisches Kupfer, welches noch warm der Luft dargeboten zu Oxyd verglimmt. Entsprechend der Formel $C_4H_4Cu_2O_6$ hinterläfst das bei 100° getrocknete Pulver 37,4 pC. Kupferoxyd.

Ist man im Besitze eines Vorraths dieses Kupfertartrats, so kann es zweckmäfsig angewandt werden, um eine Flüssigkeit zur volumetrischen Zuckerbestimmung stets frisch zu bereiten. Um eine Lösung vom Wirkungswerthe der Fehling'schen Flüssigkeit zu erhalten, von welcher 1 CC. 0,005 Grm. Zucker anzeigt, müfste 1 CC. Lösung 0,011 Grm. Kupferoxyd entsprechend 0,0293 Kupfertartrat enthalten. Man hätte also nur x Grm. des bei 100° getrockneten Salzes in $34^1/_7$ x Cubikcentimetern verdünnter Natronlauge aufzulösen, wozu eine Lauge von etwa 1,006 spec. Gew. ausreichend ist.

Es mögen hier noch einige Versuche bezüglich der Empfindlichkeit der sog. Trommer'schen Zuckerprobe angeführt werden, welche zum Theil von Herrn med. stud. Lang in meinem zoochemischen Praktikum ausgeführt wurden. Lösungen von aus Stärke bereitetem Traubenzucker in einem Brunnenwasser, welches etwa $^1/_2$ pC. festen Rückstands zu etwa $^2/_3$ aus Kalksalzen bestehend gab, reducirten bei $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ pC. Zuckergehalt die Trommer'sche Flüssig-

keit noch unterhalb des Siedepunktes. Lösungen von $^1/_{30}$ bis $^1/_{80}$ pC. Zuckergehalt gaben erst nach mehr oder minder langem Kochen eine Reduction zu erkennen. Bei noch geringerem Zuckergehalt wurde nichts Deutliches mehr erhalten. Bei den verdünnten Lösungen tritt die Reduction öfters erst in dem Momente ein, da man die zum Sieden erhitzt gewesene Lösung aus der Flamme nimmt.

Bei Zuckerlösungen, die mit Kupferlösung keine Reaction mehr gaben, konnte ich öfters noch aus einer alkalischen Suspension von Silbercarbonat beim Erwärmen metallisches Silber ausscheiden.

Wurden Lösungen von Traubenzucker in frisch gelassenem Harn von mittlerer Concentration angewandt, so war die Trommer'sche Flüssigkeit bei weitem weniger empfindlich, als bei wässerigen Zuckerlösungen. Hier giebt sich ein Zuckergehalt von $^1/_3$ bis $^1/_4$ pC. noch durch Ausscheidung von Kupferoxydul, oder wenigstens durch das eigenthümliche opalisirende Ansehen der bei auffallendem Lichte betrachteten Flüssigkeit zu erkennen. Ein Gehalt von $^1/_4$ bis $^1/_6$ pC. bewirkt die Reduction wohl noch unterhalb des Siedepunktes, ohne dafs jedoch eine Ausscheidung von Kupferoxydul erfolgt. Bei urinösen Zuckerlösungen von geringerem Gehalt wurden keine deutlichen Resultate mehr erhalten.

Es haben diese Angaben immerhin nur relativen Werth, und es ist zu erwarten, dafs bei bedeutender Abweichung des Harns von der mittleren Concentration, oder durch andere abnorme Verhältnisse, auch eine Aenderung dieser Reductionsverhältnisse stattfinde. So konnte ich bei einer sog. Urina aquosa noch bei $^1/_7$ pC. Zuckergehalt deutliche Ausscheidung von Kupferoxydul beobachten.

Bezüglich der Vornahme der Gährungsprobe ergiebt sich aus vorstehenden Angaben, dafs von einer solchen nur dann ein Resultat zu erwarten ist, wenn der betreffende Urin bei

Prüfung mittelst der alkalischen Kupferlösung eine deutliche und nicht zu geringe Ausscheidung von Kupferoxydul bewirkt. Es geht diefs leicht aus folgender Betrachtung hervor.

Bei 25° nimmt 1 CC. Wasser nahezu 0,9 CC. Kohlensäure auf. Würden wir nun ein Reagensglas voll Urin, etwa 20 CC., zur Gährungsprobe verwenden, so würden bei einem Zuckergehalt von $^1/_2$ pC. und bei der Annahme, dafs der Zucker bei der Gährung nur Alkohol und Kohlensäure liefert, 25 CC. Kohlensäure entstehen. Hiervon absorbirt die Flüssigkeit 18 CC. und nur 7 CC. würden in Freiheit gesetzt werden. Es ist indessen wohl zu beachten, dafs neben Alkohol und Kohlensäure auch noch andere kohlenstoffhaltige Gährungsproducte entstehen, dafs der der Flüssigkeit sich beimischende Alkohol deren Absorptionsvermögen für Kohlensäure erhöht und dafs sie noch unter dem Drucke der vorgelegten Flüssigkeitssäule steht. Unter diesen Umständen werden also auch die übrigen 7 CC. Kohlensäure nicht in Freiheit treten, wie sich diefs bei Vornahme des Versuchs in der That ergeben hat.

Zur Erkennung sehr geringer Zuckermengen im Harn hat man in neuerer Zeit wieder die Heller'sche Probe in Vorschlag gebracht. Es beruht dieselbe darauf, dafs Traubenzuckerlösungen beim Kochen mit ätzendem Alkali sich braun färben. Sogar im normalen Harn sollen sich auf diese Weise geringe Zuckermengen unzweifelhaft nachweisen lassen, wenn man den mit Kali versetzten und durch Filtration von den Erdphosphaten befreiten Harn in zwei gleichweite Reagensröhren füllt und nun den Inhalt des einen zum Sieden erhitzt. Allerdings konnte ich nach diesem Verfahren eine dunklere Färbung der gekochten Portion des Harns bemerken; die Farbendifferenz verschwindet indessen, sobald beide Harnportionen wieder gleiche Temperatur angenommen haben. Es verhält sich also Harn ebenso, wie andere gefärbte

Flüssigkeiten (siehe diese Annalen CX, 203), und es kann dieses Verhalten nichts für das normale Vorkommen von Zucker im Harn beweisen. Es kann diefs nur durch Darstellung des Zuckers in Substanz dargethan werden, da auch andere Reactionen, welche die normale Glycosurie beweisen sollten, von verschiedenen Forschern (Löwe, Wiederhold) auf ihren wahren Werth zurückgeführt wurden.

Verschiedene Forscher haben geglaubt, auch Reductionen des Kupferoxyds beachten zu müssen, welche in so geringem Mafse auftreten, dafs sämmtliches Kupferoxydul in Lösung verbleibt. Es soll hier nicht davon die Rede sein, mit welchem Rechte man aus solchen Reductionen auf Gegenwart von Zucker schliefst; gegen die Mode läfst sich ja bekanntlich nicht streiten. Wir behandeln nur die Frage, wie eine solche Reduction unzweifelhaft zu erkennen sei.

Ueber Erkennung und Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd;

von *Demselben.*

Um zu erkennen, ob bei Prüfung auf reducirende Substanzen mittelst Kupferoxyd in alkalischer Lösung eine Reduction des Oxyds ohne Ausscheidung von Oxydul stattgefunden habe, machte Babo den Vorschlag, das Verhalten der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit gegen gelbes und rothes Blutlaugensalz zu prüfen. Mit dieser Methode werden allerdings ganz bestimmte Resultate erhalten, wenn man entweder nur Kupferchlorid oder nur Chlorür in Lösung hat; wenn aber nur eine theilweise Reduction des zugesetzten

Kupferoxyds stattgefunden hat, kann man mittelst Blutlaugensalz nur selten eine bestimmte Antwort erhalten.

Bei Versuchen, welche ich über diesen Gegenstand mit Lösungen von Kupferoxydul in Ammoniak anstellte, prüfte ich zuvörderst das Verhalten der Chromsäure, der Wolframsäure und das Ammoniummolybdats; die erstere wird durch Kupferoxydul zu Chromoxyd, die letzteren zu blauem Sesquioxyd reducirt. Bei der Chromsäure findet die Reduction öfters erst nach einiger Zeit statt, bei sehr verdünnten Lösungen erst beim Erwärmen. Empfindlicher ist die Wolframsäure; die rein gelbe Säure wird durch geringe Mengen Oxydul sogleich grün. Noch bessere Resultate giebt das Ammoniummolybdat, da bei dessen Anwendung zwei farblose Lösungen zusammen gegossen werden und eine geringe Blaufärbung sehr leicht zu beurtheilen ist.

Bei eiweifshaltigen Flüssigkeiten ist nun aber die Chromsäure nicht anwendbar, weil eiweifsartige Körper die Säure ebenfalls reduciren. Der Anwendung der beiden anderen Verbindungen stehen ökonomische Rücksichten im Wege. Ich habe daher nach weiteren Methoden gesucht und das Verhalten des Eisenchlorids gegen Kupferchlorür in Betracht gezogen. Beide Substanzen zerlegen sich nämlich schon in der Kälte in Kupferchlorid und Eisenchlorür. Giebt man daher zu einer Lösung von Kupferchlorür Eisenchlorid und Kaliumsulfocyanat, so erfolgt auf Zusatz des letzteren keine Rothfärbung. Wendet man eine mit Kaliumsulfocyanat vermischte Lösung von Eisenchlorid an, so erfolgt Entfärbung. Diese Methode erlaubt noch sehr geringe Mengen von Kupferoxydul neben Kupferoxyd zu erkennen; indessen ist sie auch bei eiweifshaltigen Flüssigkeiten nicht anwendbar, da Eisenchlorid durch Eiweifs gefällt wird und also schon hierdurch Entfärbung erfolgen würde.

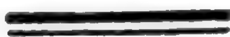
Es handelte sich nun noch darum, ein Verfahren ausfindig zu machen, wobei der Erfolg von der Gegenwart eiweifsartiger Körper unabhängig wäre. Eine Substanz, welche in dieser Beziehung vollkommen Genüge leistet, fand ich in der Jodsäure. Kupferoxydullösungen entziehen derselben den Sauerstoff, unter Ausscheidung von freiem Jod; letzteres ist nun durch Stärkemehl noch bei sehr geringen Mengen deutlich zu erkennen, und es giebt daher diese Methode die empfindlichsten und unzweideutigsten Resultate.

Eine Jodsäurelösung stellt man sich zu diesem Zwecke einfach dadurch dar, dafs man gepulvertes Jod unter allmäligem Zusatz geringer Mengen Kaliumchlorats in reiner concentrirter Salpetersäure auflöst, die farblose Lösung bis zur Austreibung sämmtlicher Salpetersäure abdampft und den Rückstand in Wasser löst. Die Lösung ist auf Abwesenheit von freiem Jod zu untersuchen. Ist solches vorhanden, so schüttelt man die Lösung in der Kälte mit Stärke (nicht Kleister) und filtrirt die gereinigte Lösung ab.

Will man auf Kupferoxydul prüfen, so versetzt man die neutrale oder saure Flüssigkeit mit Stärkekleister und giebt ohne umzuschütteln Jodsäure zu. Beim Umschütteln verschwindet die blaue Färbung öfters wieder, indem sich Kupferjodür bildet. Sehr geringe Mengen Oxydul lassen sich noch deutlich auf die Weise erkennen, dafs man eine dünne Schicht Jodsäurelösung auf die Kupferlösung bringt; die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten erscheint dann nach kurzer Zeit violett gefärbt. Alkalische Flüssigkeiten versetzt man zuerst mit reiner Salzsäure; dieselbe mufs namentlich eisenfrei sein, da im anderen Falle das Eisenchlorid auf die oben angegebene Weise auf das Kupferoxydul einwirkt.

Die Zersetzung des Eisenchlorids durch Kupferoxydul habe ich zur quantitativen Bestimmung des Kupferoxyduls neben Kupferoxyd, sowie zur Bestimmung des Kupfers überhaupt benutzt. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt wird so lange zur Kupferoxydullösung gegeben, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Kaliumsulfocyanatlösung, deren man eine Anzahl auf einen weifsen Teller spritzt, rothes Eisensulfocyanat bildet. Zur Bestimmung des Kupfers verwandelt man dasselbe durch Kochen mit Traubenzucker in Oxydul und löst dieses in reiner Salzsäure zu Chlorür auf; Filtration ist nicht nöthig. Versuche, die ich mittelst einer alkalischen Lösung von Kupfertartrat von bekanntem Gehalt anstellte, und bei welchen dem Oxydulsalz zuweilen Oxydsalz zugesetzt wurde, gaben im Durchschnitt etwas zu viel. Es wurden 100,03 bis 100,41 für 100 Kupfer erhalten. Ein Cubikcentimeter meiner Eisenlösung enthielt 0,0171 Grm. Eisenchlorid und entsprach daher 0,00666 Grm. Kupfer. — Diese einfache Methode einer volumetrischen Kupferbestimmung könnte auch zur Titrirung der zu Zuckerbestimmungen angewandten Kupferlösungen benutzt werden. Diese, obgleich indirecte, Feststellung des Wirkungswerthes ist vielleicht vorzuziehen, weil trockener reiner Traubenzucker nicht leicht zu erhalten ist und über das Reductionsverhältnifs des Milchzuckers von verschiedenen Forschern abweichende Angaben vorliegen.

Bern, im September 1859.



Ueber die Electrolyse einer Mischung von Aceton und Wasser;

nach *C. Friedel* *).

Nach Friedel entsteht bei der Electrolyse einer Mischung von Aceton und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, durch den von 2 oder 3 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachten Strom, Essigsäure und Ameisensäure; die sich an den Polenden entwickelnden Gase sind Knallgas, überschüssiges Wasserstoffgas und Kohlensäure. Nach Versuchen, welche Friedel über die Electrolyse von verdünnter und mit etwas Schwefelsäure versetzter Essigsäure, und über die Zusammensetzung des bei der Electrolyse des Acetons in der angegebenen Weise sich entwickelnden Gasgemenges ausgeführt hat, hält er es für wahrscheinlich, dafs die Ameisensäure aus dem Aceton direct durch Oxydation des darin enthaltenen Methyls, und nicht etwa secundär durch electrolytische Zersetzung der Essigsäure, gebildet werde.

*) Bulletin de la soc. chim. de Paris, séance du 24. Juin 1859.

Berichtigung.

Band CXI, S. 18, Z. 16 v. o. lies „Markcanal" statt „Merkmal".

Register

über

Band CIX, CX, CXI und CXII

(der neuen Reihe Band XXXIII, XXXIV, XXXV und XXXVI)

oder

Jahrgang 1859 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

Autorenregister.

A.

B.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

T.

U.

V.

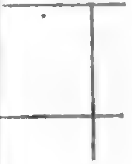
W.

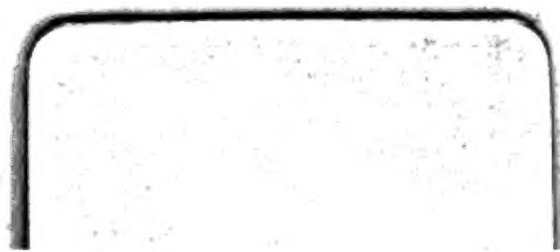
Z.

Ausgegeben den 19. December 1859.

Druck von Wilhelm Keller in Giessen.

e


0.3



Digitized by Google